

A
SZERVES VEGYÜLETEK MINŐSÉGI
ÉS MENNYISÉGI
ANALIZISÉNEK MÓDSZEREI

IRTA:

DR GSELL JÁNOS

A MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT XVIII. ÉVFOLYAMÁNAK
MELLÉKLETE

62 RAJZZAL



BUDAPEST
A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT KIADÁSA
(Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16)

1913

A
SZERKESZ VEGYÜLETEK MINŐSÉGI
ES MENNYISÉGI
ANALÍZISE

ELŐSZÓ.

Könyvem megírására az a körülmény késztetett, hogy oly munka, mely a szerves anyagok analizisével foglalkoznék, a magyar tudományos irodalomban eddig nem jelent meg. Pedig a chemiai analisisnek alig van oly ága, mely utóbbi időben akár mint a tudományos, akár mint a gyakorlati chemiai kutatásoknak, akár más irányú tudományágaknak, mint a biológiának, a gyógyászatnak, fiziologiának stb. oly nélkülözhetetlen segédeszközzé vált volna, mint a szerves anyagok analízise.

De e mellett fontosságra tett szert tanítási szempontból is. A szerves vegyületek óriási száma, a szervetlen vegyületekétől eltérő sajátosságai oly általánosan alkalmazható módszerek használatát, mint a milyenek a szervetlen vegyületek analizisének használatosak, kizárják. Már a leg-egyszerűbb szerves vegyület megállapítása oly nagyszámú módszerbeli készséget igényel, hogy az a szerves chemiai kutatás más ágaiban is, mint a chemiai szerkezet megállapításánál, szintézisnél, avagy készítmények előállításánál sikeresen értékesíthető.

Munkámban maradtak még kitöltetlen hézagok: a fizikai állandók meghatározásának módszerei és a táblázatos összefoglalás. Úgy terveztem ugyan, hogy e részleteket is fölveszem, de mentségemül szolgálhat az a körülmény, hogy a Természettudományi Társulat az első kérdés részletes kidolgozását tervbe vette, a másik pedig a szükséges költségek híján, nagy terjedelme miatt (mintegy 10,000 vegyületre) e könyvembe nem fért volna bele; különben is rövid időn belül meg fog jelenni „Tabellen zur Identifikation organischer Verbindungen“ czímmel.

Kedves kötelességet teljesítek, midőn őszinte köszönetemet fejezem ki a Természettudományi Társulatnak, mely munkám megjelenését anyagi támogatásával lehetővé tette s dr. Illosvay Lajos műegyetemi

r. tanár úrnak, ki munkám kidolgozásában bölcs tanácsaival s szakszerű útbaigazításaival támogatott.

Köszönetet mondok még a Siemens és Halske, valamint a „Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf“ cégeknek, a szívesen rendelkezéseimre bocsátott klisékért.

Budapest, 1913. április havában.

Gsell János.

TARTALOMJEGYZÉK.

	Oldal
Előszó	III
Tartalomjegyzék	V
Bevezetés	1
A minőségi meghatározás módszerei	1
A mennyiségi meghatározás módszerei	3
A szerves vegyület alkotórészeinek minőségi meghatározása	4
A szén és a hidrogén kimutatása	4
A nitrogén kimutatása	4
A halogének, a kén, a phosphor, az arzén stb. kimutatása	5
Az oxigén kimutatása	6
A szénvegyületek elemi alkatrészei mennyiségének meghatározása	6
A szén és hidrogén mennyiségi meghatározása	6
A Liebig-féle módszer	6
A szén és hidrogén mennyiségi meghatározása nitrogén jelenlétében	18
A szén és hidrogén mennyiségi meghatározása fémes és nem fémes alkotórészek jelenlétében	18
Az elemi alkotórészek meghatározása a Dennstedt-féle egyszerűsített eljárással	18
Carasco Taylor módszere	24
A szén mennyiségi meghatározása nedves úton	26
A nitrogén mennyiségi meghatározása	27
Dumas módszere	27
Dennstedt módszere	34
A Kjeldahl-féle nitrogénmeghatározás	36
Will-Varrentrep módszere	40
Szerves vegyületek halogén-, kén-, phosphor-, bór-, selen- stb. tartalmának mennyiségi meghatározása	41
A halogének mennyiségi meghatározása	42
Liebig módszere	42
Piria és Schiff módszere	43
Feez, Schraube és Burckhardt módszere	43
Kopp és Klobukowsky módszere	44
Carius módszere	44
Zulkowsky-Lepéz módszere	45
A kén mennyiségi meghatározása	47
Asbóth módszere	47

	Oldal
Kolbe módszere	48
Russel módszere	48
Liebig és Du Ménil módszere	49
Konek módszere	50
Carius módszere	51
Messinger módszere... ..	51
Brügelmann módszere	52
A phosphor mennyiségi meghatározása	53
Brügelmann módszere	53
Konek módszere	54
Messinger módszere... ..	54
Marie módszere	55
A bór mennyiségi meghatározása	55
A selen mennyiségi meghatározása	55
Frerix módszere	55
Lions és Shinn módszere	56
A silicium mennyiségi meghatározása	56
A fémes alkotórészek mennyiségi meghatározása	57
A hamvasztás útján való eljárás	57
A nedves úton való feltárás... ..	61
Az illanó fémes alkotórészek meghatározása	65
Elemek atómsúlya és logaritmusa... ..	68
Chemiai jellem meghatározása	70
Szén-, hidrogén-, és oxigéntartalmú vegyületek... ..	70
Alkoholok minőségi meghatározása	70
Reakció acetylchloriddal:	
Denniger módszere... ..	70
Claisen módszere	70
Reakció ecetsavanhydriddel:	
Liebermann módszere... ..	71
Verley Bölsing módszere... ..	71
Reakció benzoylchloriddal Schotten-Baumann módszer	72
„ phtalsavanhydriddel	72
„ chlorcarbamid	73
Gattermann módszere	73
Reakció phenylisocyanáttal	73
„ alkylhaloidokkal	74
„ fémes nátriummal	74
„ alkylmagneziumhaloidokkal... ..	75
„ Bittó-féle kémszerrel... ..	75
„ hidrogénhaloidokkal, phosphorhaloidokkal stb.	75
Különleges reakciók	76
Reakció oxidáló anyagokkal... ..	76
„ Nessler kémszerével	77
„ V. Meyer kémszerével	77
„ baryumoxiddal	78
„ phtalsavanhydriddel	78
„ salétromsavval	78

	Oldal
Reakció D e n i g e s kémszerével	78
„ brómmal	79
Rendűség megállapítása az összetett éterré változás gyorsaságából	79
A reakció végrehajtása	80
Biltz reakciója	80
Phenolok minőségi vizsgálata	81
Reakció alkálifémhidroxiddal	81
„ nátriumammóniával	82
„ eczetsavanhydriddel, benzoylchloriddal stb.	82
„ sósavas alkohollal	82
„ ferrichloriddal	82
„ diazovegyületekkel	83
„ phtalsavanhydriddel	83
Indophenol reakció	84
Különleges reakciók	84
Két vegyértékű phenolok minőségi reakciói	84
Orthoszármazékok :	
Reakció antimonsókkal	84
„ savgyökchloridokkal, orthodiaminokkal, orthoamidophenolokkal, carbonylchloriddal	85
Metaszármazékok :	
Reakció antimonsókkal	86
„ phtalsavanhydriddel	86
„ diazovegyületekkel	86
„ alkálifémcarbonátokkal	86
Paraszármazékok :	
Reakció antimonsókkal	86
„ hydroxylammóniával	86
„ oxidáló anyagokkal	86
Három vegyértékű phenolok minőségi reakciói	86
Reakció ólomacetáttal	87
„ jóddal	87
„ oxigénnel	87
„ aldehidekkel	87
A reakció sósavval itatott fenyőforgácsal	87
Aldehyde és ketonok minőségi reakciói	87
Reakció nátriumhydrosulfittal	88
„ phenilhydrazinnal	88
„ a phenilhydrazin helyettesített termékeivel	89
„ semicarbaziddal	89
„ thiosemicarbaziddal	89
„ amidoguanidinnal	90
„ hydroxylammóniával	90
„ nitropussidnátriummal	91
„ metaphenylendiaminnal	92
Aldehyde különleges reakciói	92
Reakció oxidáló anyagokkal	92

	Oldal
Reakció ammoniás ezüstoldattal...	93
" Fehling-féle oldattal...	93
" Piloty kémszerével...	93
" zinkmethyllal...	94
" pyroszőllősavval + β -naphtylaminnal...	95
" pyrocatechinszensavhydraziddal...	95
" rezorczinszensavhydraziddal...	95
" hydrochinonszensavhydraziddal...	96
" rezorczinnal...	96
" kénessavas rosanilinnel...	97
" alkoholos pyrololdattal...	96
" diazobenzolsulfosavval...	96
Diketonok minőségi reakciói ...	97
Reakció o-phenyléndiaminnal...	97
" phenylhydrazinnal...	97
" hydroxylaminnal...	97
" semicarbaziddal...	97
" káliumhydroxiddal...	98
1,3 diketonok felismerésére szolgáló reakciók ...	98
Reakció rézacetáttal...	98
" phenylhydrazinnal...	98
" semicarbaziddal...	99
" hydroxylaminnal...	99
1,4 diketonok reakciói ...	100
Reakció fenyőforgácsal...	100
1,4 chinonok reakciói ...	100
Reakció hydroxylaminchlorhydráttal...	100
" phenylhydrazinnal...	101
" acetyl- és benzoylphenylhydrazinokkal...	101
" redukáló anyagokkal...	101
Czukorfélék reakciói ...	101
Reakció eczetsavanhydriddel...	101
" benzoylchloriddal...	102
" phenylhydrazinnal és helyettesítési termékeivel...	102
" Fehling-féle oldattal...	103
" Nylander kémszerével...	104
" a Tollens-féle kémszerrel...	104
" az Agostini-féle kémszerrel...	104
" a Heinrich-féle kémszerrel...	104
" Schmiedt és Rübnér kémszerével...	104
" Masche és Gavalowsky kémszerével...	104
" phenolokkal...	104
" egyes gombafélékkel s enzimekkel...	105
Pentózok és hexózok megkülönböztetése ...	105
Furfurol-reakció...	105
Laevulinsav-reakció...	105
Reakció salétromsavval...	106
Carbonsavak minőségi reakciói ...	106
Reakció nátriumhydroxiddal...	106

	Oldal
Reakció nátriumkarbonátoldattal	107
„ sósavas alkohollal	107
„ dimethylsulfáttal	107
„ diazomethánnal	107
„ thionylchloriddal, phosphorpentachloriddal stb.	108
Carbonsavak rendiségének megállapítása	108
Oxysavak reakciói	110
Aliphás oxysavak reakciói	110
Reakció ólomperoxyddal és egyéb oxidáló anyagokkal	110
„ tömény sósavval, kénsavval stb.	111
„ chlorállal	111
„ tömény sósavval	111
„ nátriumhydroxiddal	111
Arómás oxysavak reakciói	112
Ortho-oxysavak	112
Reakció ferrichloriddal	112
„ hydroxylaminnal	112
„ redukáló anyagokkal	112
„ dimethylanilinnal	113
„ phtalsavanhydriddel	113
Metaoxysavak reakciói	113
Reakció hydroxylaminnal	114
„ dimethylanilinnal	114
„ nátriummal való redukáláskor	114
„ phtalsavanhydriddel	114
Paraoxysavak reakciói	114
Ketonsavak	115
1,2 ketonsavak	115
Reakció híg ásványi savakkal	115
„ dimethylanilinnal	115
„ phenolokkal	115
„ phenylmerkaptánokkal	117
1,3 ketonsavak	115
Reakció savak és bázisok jelenlétében	116
„ alkálifémhydroxidokkal	116
„ merkaptánokkal	117
„ phenylhydrazinnal	117
1,4 ketonsavak	117
Reakció eczetsavanhydriddel	117
„ acetylchloriddal	117
„ merkaptánokkal	118
Savanhydridek reakciói	118
Monocarbonsavanhydridek	118
Reakció bázisokkal	118
„ alkoholokkal	118
„ phenolokkal	118
„ ammoniával és szerves aminokkal	119
„ hydroxylaminnal	119
„ hydrazinhydráttal	119

	Oldal
Dikarbonsavanhydridek	120
Reakció alkoholokkal	120
" phenolokkal	120
" ammoniával és szerves aminokkal	121
" hidrazinhydráttal	121
" hydroxylaminnal	121
Összetett éterek felismerésére szolgáló reakciók	121
Reakció ammoniával	121
" hidrazinhydráttal	122
" hydroxylaminnal	122
" vízzel, savakkal és lúgokkal... ..	122
Viselkedés fémes nátrium, phosphorhaloidok stb. irányában	122
Egyszerű éterek minőségi reakciói	123
Reakció kénsavval... ..	123
" haloidsavakkal... ..	123
Laktonok felismerésére való reakciók	124
Reakció alkálifémhydroxidokkal... ..	124
" ammoniával és szerves aminokkal	124
" hidrazinokkal	124
Methylenoxidok minőségi reakciói	125
Reakció phloroglucines sósavval	125
" hydrogenjodidoldattal	125
" phosphorpentachloriddal	125
" bázisokkal... ..	126
Peroxidok és persavak reakciói	126
Reakció káliumjodiddal... ..	126
" indigóval	126
" savakkal, vagy lúgokkal... ..	126
" mangánacetáttal	126
" ferrovegyületekkel	126
" sósavval	126
" báryumhydroxidoldattal... ..	127
" titánsavval... ..	127
" vanadinsavval... ..	127
Ózonidok felismerésére szolgáló reakciók	127
Reakció káliumjodiddal... ..	127
" indigóval... ..	127
" kénsavval... ..	127
" vízzel	127
Szén-, hidrogén- és nitrogéntartalmú vegyületek	128
Aminok és ammoniumbázisok minőségi reakciói	128
Reakció sósavval, kénsavval stb.	128
" phosphorwolframsavval, phosphormolybdénsavval stb... ..	128
" oxálsavval, pikrinsavval, káliumferrocyanáttal, rhodanáttal stb.	128
Elsőrendű aminok minőségi reakciói	129
Reakció methaphosphorsavval	129
Isonitril-reakció	129
Reakció széndisulfiddal... ..	129
" benzoylchloriddal	130

	Oldal
Reakció benzolsulfochloriddal	130
„ phenylisocyanáttal	131
„ diazomethánnal, dimethylsulfáttal, formaldehyddel stb.	131
Aliphás és aromás elsőrendű aminok megkülönböztetése	131
Reakció salétromsavval	131
„ thionylchloriddal	132
„ nitoprussidnátriummal s pyroszőlősavval	132
„ nitrosylchloriddal	133
Aromás diaminok reakciói	133
Orthodiaminok	133
Reakció carbonsavakkal	133
„ aldehydekkel	134
„ salétromsavval	134
„ o.-chinonokkal	134
„ krokonsavas káliummal	135
„ rhodánammoniummal s ólomnitráttal	135
Metadiaminok	135
Reakció carbonsavakkal	135
„ aldehydekkel	135
„ ammoniumrhodanáttal	135
„ salétromsavval	135
„ diazobenzollal	136
Paradiaminok	136
Reakció hypochloritokkal és phenollal	136
„ hidrogénsulfiddal és ferrichloriddal	136
„ anilinnel és ferrichloriddal	136
„ anilinnel és barnakövel	136
„ barnakövel kénsavas oldatban	137
Másodrendű aminok minőségi reakciói	137
Reakció metaphosphorsavval	137
„ széndisulfiddal és mercurichloriddal	137
„ carbonsavanhydridekkel, chloridokkal stb.	137
„ salétromsavval	138
„ nitrosylchloriddal	138
„ xylyléndibromiddal	138
„ thyonylchloriddal	139
Harmadrendű aminok reakciói	139
Reakció methaphosphorsavval	139
„ ferrocyanhydrogénsavval	139
„ xylylénbromiddal	140
Negyedrendű ammoniumbázisok minőségi felismerése	140
Diazovegyületek minőségi reakciója	141
Reakció híg sósavval	141
„ káliumjodid oldatával	141
„ nátriumamalgammal	142
„ aldehydekkel	142
„ carbonsavakkal	142
„ phenolokkal	142
„ hydrogécyaniddal	142

	Oldal
Reakció anilinnel	142
„ acetylénnel	143
„ vízzel	143
„ alkoholokkal	143
„ halogének oldatával	143
„ halogénsavakkal	143
„ aromás aminekkal	143
„ redukáló anyagokkal	144
„ aldehidekkel	144
„ nehéz fémek sóival	144
„ phenolokkal	145
„ redukáló anyagokkal	145
„ metylalkohollal	145
„ vízzel	145
„ sósavoldattal	145
„ káliumcuprocyanáttal	146
Azovegyületek minőségi reakciói	146
Reakció stannochloriddal és sósavval	146
„ nátriumhydrosulfittal	146
„ hydrogénsulfiddal	146
„ nátriumamalgammal	147
„ salétromsavval	147
Hydrazinok minőségi reakciói	147
Reakció savakkal	147
„ benzoylchloriddal	148
„ eczetsavanhydriddel	148
„ összetett éterekkel	149
„ aldehidekkel és ketonokkal	149
„ F e h l i n g-féle oldattal	149
„ mercurioxiddal	149
„ salétromsavval	150
Hydrazovegyületek minőségi reakciói	151
Reakció savgyökchloridokkal stb.	151
„ phenylisocyanáttal stb.	151
„ F e h l i n g-féle oldattal, ezüstoldattal, mercurioxiddal stb.	151
„ salétromsavval	151
„ zinkporral és eczetsavval	151
„ savakkal, savgyökchloridokkal stb.	151
Szén-, hidrogén-, nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületek	155
Nitrovegyületek minőségi reakciói	155
Reakció redukáló anyagokkal	155
„ titantrichloriddal, zinkporral és eczetsavval	155
„ phenylhydrazinnel	156
„ alkalifémhidroxidokkal	156
„ brómmal és alkalifémhidroxidokkal	156
„ salétromsavval	157
„ ferrichloriddal	158
„ phenyldiazoniumsulfáttal	158
Nitrosovegyületek minőségi reakciói	158

	Oldal
Reakció káliumjodiddal	159
„ hidrogénsulfiddal	159
„ ferrosulfát kénsavas oldatával	159
„ diphenylamin kénsavas oldatával	159
„ a phenolnak kénsavas oldatával	159
„ anilin alkoholos oldatával	159
„ tömény kénsavval	159
„ tömény sósavval, phosphorpentachloriddal, acetylchloriddal stb.	159
„ hydroxylaminnal	159
„ phenylhydrazinnal	160
„ diazomethánnal	160
Izonitrosovegyületek minőségi reakciói	160
Reakció alkálifémhydroxidokkal	160
„ savakkal	160
„ redukáló anyagokkal	160
„ eczetsavanhydriddel	161
„ benzoylchloriddal, phenylisocyanáttal stb.	161
„ phenylhydrazinnal	161
„ phenollal	161
„ phosphorpentachloriddal, kénsavval, sósavval stb.	161
Aminosavak minőségi reakciói	162
Reakció ferrichloriddal	162
„ rézszulfáttal	163
„ mercuronitráttal	163
„ salétromossavval	163
„ savgyökchloridokkal, phenylisocyanáttal stb.	163
Fehérjék minőségi reakciói	164
Koagulációs próba	164
Fehérjék reakciója ásványsavas oldattal	165
Reakciók nehéz fémek sóival	165
„ az alkaloidok kémszereivel	165
Fehérjék felismerésére szolgáló színreakciók	166
Adamkiewicz reakciója	167
Molisch „	167
Liebermann „	167
Reakció a Millon-féle kémszerrel	167
A xanthoproteinreakció	168
Nitritek minőségi reakciói	168
Reakció savakkal	168
„ hydroxylaminnal	168
„ ezüstcyaniddal	168
Carbylaminek (isonitrilek) minőségi reakciói	169
Reakció ásványi savakkal s vízzel	169
„ alkoholokkal, phenolokkal stb.	169
„ mercurioxiddal	169
„ ezüstcyaniddal, alkyljodiddal, sósavval, brómmal stb.	169
Szén-, hidrogén- és kéntartalmú vegyületek	170
Thioalkoholok (merkaptánok) minőségi reakciói	170
Reakció alkálifémhydroxidokkal	170

	Oldal
Reakció mercurioxiddal...	170
„ ólomacetáttal, cupriacetáttal stb....	170
„ aurichloriddal, platinachloriddal stb....	170
„ mercurichloriddal ...	170
„ jóddal...	170
„ methilmagneziumjodiddal ...	171
„ tömény kénsavval ...	171
„ kénsavanhydriddel...	171
„ salétromsavval ...	171
Thioéterek (sulidok) minőségi reakciói ...	171
Reakció alkálifémhydroxidokkal...	171
„ mercurichloriddal ...	171
„ halogének oldatával ...	171
Szén-, hidrogén-, kén- és oxigéntartalmú vegyületek ...	172
Sulfosavak minőségi reakciói ...	172
Reakció alkálifém, és alkáliföldfémhydroxidokkal...	172
„ phosphorpentachloriddal ...	172
„ alkoholokkal ...	172
„ ammoniával ...	172
„ szerves aminokkal ...	172
„ redukáló anyagokkal ...	172
„ alkálifémhydroxidokkal...	173
Telítetlen kettős kötésű vegyületek minőségi reakciói ...	174
Reakció permanganáttal...	174
„ halogénekkal ...	174
„ nitrosylchloriddal ...	174
„ ózonnal ...	176
Hármas kötésű telítetlen vegyületek minőségi reakciói ...	179
Reakció cuprosókkal, ezüstsókkal és higanysókkal ...	179
„ oxidáló anyagokkal...	179
„ halogénekkal ...	179
Addíciós reakciók...	179
Egybefoglaló táblázat, szén-, hidrogén- és oxigéntartalmú vegyületek minőségi reakcióiról ...	180
Egybefoglaló táblázat szén-, hidrogén- és nitrogéntartalmú vegyületek minőségi reakcióiról ...	183
Egybefoglaló táblázat szén-, hidrogén- nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületek minőségi reakcióiról ...	184
Egybefoglaló táblázat szén-, hidrogén- és kén tartalmú vegyületek minőségi reakcióiról ...	185
Egybefoglaló táblázat telítetlen vegyületek minőségi reakcióiról ...	185
Szerves vegyületegyek elemzése ...	185
Szén-, hidrogén- és oxigéntartalmú vegyületek különválasztása szerves oldószerben ...	186
Az első csoport különválasztása...	191
A második csoport különválasztása ...	192
A harmadik csoport különválasztása ...	193
A negyedik csoport különválasztása...	193
Az ötödik csoport elválasztása ...	193

	Oldal
Szén-, hidrogén- és oxigén tartalmú anyagelegy különválasztása vízben	194
Szén-, hidrogén- és nitrogéntartalmú vegyületek különválasztása	196
Szén-, hidrogén-, nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületek különválasztása	197
Szénvegyületek mennyiségi meghatározása	201
Alkoholok mennyiségi meghatározása	201
Meghatározás alkylmagneziumvegyületekkel	201
Az acetylezés módszere	203
Phenolok mennyiségi meghatározása	205
Nátriumaminos módszer	205
Hesse-féle módszer	206
Diazotálásos módszer	206
Aldehydekek és a ketonok mennyiségi meghatározása	208
Phenylhydrazines módszer	208
Jóddal való térfogatos elemzés módszere	213
Szerves savak mennyiségi meghatározása	214
Térfogatos elemzés módszere	214
Carbonátos módszer	215
Hidrogénsulfidos módszer	216
Jódoxigénés módszer	218
Összetett éterekké való átalakítás módszere	220
Meghatározás nehezen oldódó sók előállításával	221
Összetett éterek mennyiségi meghatározása	224
Savanhydridek mennyiségi meghatározása	227
Szükséges oldatok	227
A vizsgálat végrehajtása	227
Methyléterek (aethyl- és propyléterek) mennyiségi meghatározása	228
Zeisel-féle hidrogénjodidos módszer	228
Laktonok mennyiségi meghatározása	229
Peroxidok mennyiségi meghatározása	230
Meghatározás Pechmann és Vanino módszerével	230
„ Bayer és Villiger módszerével	231
Aminovegyületek mennyiségi meghatározása	231
Meghatározás savval végzett titrálás útján	231
Mennyiségi meghatározás nehezen oldódó sók alakjában	232
A salétromossavas módszer	232
Meghatározás nitrosylchloriddal	234
Staneck módszere	234
Meghatározás magneziummethyljodiddal	235
Elsőrendű aromás aminok	236
Meghatározás titrálással	236
„ nehezen oldódó sók alakjában	236
„ diazotálással	236
„ az azofesték képződéséből	238
„ magneziummethyljodiddal	238
Másodrendű aminok mennyiségi meghatározása	238
Meghatározás savval való térfogatos elemzés útján	238
„ nehezen oldódó sók előállítása útján	239
„ magneziummethyljodiddal	239
„ acetylezéssel	239

	Oldal
Meghatározás salétromossavval	239
Harmadrendű és negyedrendű aminok mennyiségi meghatározása	240
Hydrazinok mennyiségének meghatározása	240
Meghatározás savval térfogatós elemzés szerint	240
" jóddal, térfogatós elemzés szerint	240
" Fehling-féle oldattal	241
Hydrazin titrálása arzénsavval	242
Diazovegyületek mennyiségi meghatározása	242
Aliphás diazovegyületek	242
Titrálás jóddal	243
Meghatározás 10 ⁰ /o-os kénsavval végzett elbontás után	244
Aromás diazo-vegyületek	244
Kénsavas módszer	244
Sósavas módszer	245
Azovegyületek mennyiségi meghatározása	246
Stannochloridos módszer	246
Knecht és Hibbert-féle titántrichloridos módszer	247
Nitrilek mennyiségi meghatározása	248
Izonitrilek mennyiségi meghatározása	248
Methylimid-csoportot tartalmazó vegyületek mennyiségi meghatározása	249
Meyer Hans és Herzig J. módszere	249
Nitróvegyületek mennyiségi meghatározása	251
Phenylhydrazinos módszer	252
Stannochloridos módszer	253
Titánchloridos eljárás	254
Izonitrozóvegyületek mennyiségi meghatározása	254
Nitrozóvegyületek mennyiségi meghatározása	254
Stannochloridos módszer	254
Titánchloridos módszer	256
Aminosavak mennyiségi meghatározása	256
Aliphás aminosavak	256
Van Slyke-féle módszer	257
Formaltitrálás módszere	260
Aromás aminósavak	262
Thioalkoholok mennyiségi meghatározása	263
Thioéterek mennyiségi meghatározása	262
Telítetlen kettős kötésű vegyületek mennyiségi meghatározása	263
Mennyiségi meghatározás brómoldattal	263
" " jóddal	264
Hármas kötésű vegyületek mennyiségi meghatározása	265
Ezüstnitráttal végzett térfogatós elemzés módszere	265
Szerves anyagok analizisénél alkalmazott kémszerek és tisztaságuknak ellenőrzése	266
Táblázat gáztérfogatoknak a normális, azaz 760 mm. nyomás és 0 C ⁰ -ra való redukálásához	281
Irodalom	286
Betűrendes tárgymutató	287
Helyesbítés	297

I. A szénvegyületek minőségi és mennyiségi meghatározásának módszerei.

Bevezetés.

Valamely szénvegyület felismerése, azonosságának megállapítása úgy történik, hogy kimutatjuk az alkotóelemek minőségét és mennyiségét, megállapítjuk kémiai jellemét, esetleg molekulatömegét és azokat a fizikai állandókat, amelyek vagy a szénvegyületre, vagy a belőle előállított származékokra jellegzetesek.

A minőségi felismerés e körülményes voltát az okozza, hogy noha a szénvegyületek száma fölülte nagy, mindazonáltal alkotásukban aránylag kevés elemi alkotórész vesz részt,¹ minek következtében sok van közöttük, melyekben ugyanazok az elemi alkotórészek² vannak, csak viszonylagos mennyiségük különböző; más vegyületekben nemcsak az elemi alkotórészek minősége, hanem mennyisége is megegyezik, de fizikai és kémiai sajátágaik különbözők;³ végre vannak olyanok is, amelyek összetétele, sőt kémiai sajátágai is egyenlők, ellenben fizikai tulajdonságaik eltérők.⁴

Ilyképpen, például ha valamely vegyületről, mondjuk az anilinnél kimutatnók is, hogy alkotórészei a szén, hidrogén és nitrogén, ezzel még nem ismerhetnők fel, mert az anilinen kívül tekintélyes számú

¹ Richter lexikonja szerint 150,000 vegyület ismert. Legtöbb szerves vegyület szénből, hidrogénből és oxigénből áll. A csak szénből és hidrogénből, valamint a szénből, hidrogénből és nitrogénből, úgyszintén a szénből, hidrogénből, nitrogénből és oxigénből álló vegyületek száma, valamint a kén, foszfort és több más ásványi természetű elemet tartalmazó szerves vegyületek száma csekélyebb.

² Szén, hidrogén és oxigén van az alkoholokban, aldehidekben, ketonokban, karbonsavakban, éterekben, észterekben, stb.

³ Egyenlő százalékos összetétele van az alifás alkoholoknak és étereknek, stb.

⁴ Egyenlő százalékos összetétele, egyenlő kémiai jelleme, de eltérő fizikai sajátágai vannak az izomer vegyületeknek, például a különféle alkoholoknak, az ortho, meta és para aromás vegyületeknek, stb.

vegyületnek ugyanezek az alkotórészei. Hasonlóképpen, ha valamely más vegyületről, például a normális butylalkoholról az alkotórészek minőségét és viszonylagos mennyiségét megállapítanók is, ezzel a normális butylalkoholt még nem ismerhetjük fel, mert nem tekintve, hogy a többi izomer butylalkoholnak is ugyanaz az összetétele, ugyanaz az összetétele az aethyléternek is.

Az azonosság megállapításához leggyakrabban használt fizikai állandók:

1. A fajsúly; 2. az olvadáspont, vagy fagyáspont; 3. a forráspont; 4. az égéshő; 5. az elektromos vezetőképesség; 6. a fénytörési mutató; 7. az elektromos molekulás refrakció; 8. a fényelnyelés állandója; 9. az optikai aktivitás; 10. a poláros fénysík elektromágneses elforgatásának állandója; 11. a kristályalak.

Téves volna azt hinni, hogy egy-egy vegyület azonosságának megállapításakor az összes felsorolt fizikai állandókat meg kell határozni. Korántsem. A tapasztalat azt mutatja, hogy teljesen elegendő a fizikai sajátságok közül csupán egynehányat megállapítani. Így, folyadékoknál a fajsúlyt, a forráspontot, a fénytörésmutatót; szilárd halmazállapotú vegyületeknél az olvadáspontot vagy a fagyáspontot, a kristályalakot, esetleg az égéshőt, mert ha két anyagnak e sajátságai megegyeznek, minden valószínűség szerint a többiek sem térnek el, tehát azonosoknak tekinthetők.¹ A többi fizikai állandó különleges vegyületcsoportokra alkalmazható. Így az *elektromos vezetőképesség* használható a vizes oldatban ionjaikra disszociált *savak* és *bázisok* minőségének felismerésére, a *fényelnyelés* állandója a *chromophor-atómkomplexekeket tartalmazó* vegyületeknél (festékek) fontos, míg az *optikai aktivitás* állandója az *aszimmetriás szén-* vagy *nitrogénatómot* tartalmazó vegyületeket, a cukrokat, illatos olajokat, alkaloidokat jellemzi.

De az azonosság megállapítása a fenti módon csak akkor jár sikerrel, ha a vizsgálandó anyag tisztátalanságoktól teljesen mentes, vagyis kémiai értelemben tiszta, mert idegen anyagok kisebb-nagyobb mértékben való jelenléte nem csupán a százalékos összetételt, hanem a fizikai állandók értékeit is annyira módosíthatják, hogy az azonosság megállapítása lehetetlen.

Éppen ezért legtöbb esetben az azonosság megállapítása előtt, a vizsgálatra szánt anyagot meg kell tisztítani.

Szilárd vegyületek tisztítására szolgál az átkristályosítás és a szállasztás (szublimálás); folyadékok tisztítására főleg a szakgatott lepárlás.

De e műveleteken kívül használhatjuk még a színtelenítést, a vízgőz-áramban való desztillálást, úgyszintén a szárítást is.

¹ Ostwald: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie.

Ha nem egynemű anyagokat, hanem elegyek alkotórészeit kellene azonosítani, akkor az azonosítás előtt az egyes alkotórészeket el kell különíteni.

A különválasztás történhetik

1. *mechanikai műveletekkel*, nevezetesen: *a)* szűréssel, *b)* leöntéssel (dekantálással), *c)* dializissal, de történhetik

2. *fizikai módszerekkel*, és pedig: *a)* desztillálással, *b)* kioldással (extrahálással), *c)* részleges lecsapással, *d)* részleges szállításal.

E műveletek előtt gyakran szükséges a különválasztandó anyagokat kémiai eljárásokkal oly származékokká alakítani át, a melyek a mechanikai elkülönítést lehetővé teszik. Ez az úgynevezett kémiai különválasztás.

A mennyiségi meghatározás módszerei.

Egynemű tiszta vegyületek, valamint az azonosítás céljából már különválasztott elegyek alkotórészei *mennyiségileg* a legegyszerűbben s e mellett a legszabatosabban mérés útján határozhatók meg.

A míg azonban az azonosítás céljából az anyagot az elegyrészeiktől mindig el kell különítenünk, addig mennyiségi meghatározás miatt ez nem mindenkor szükséges, mert számos fizikai és kémiai módszerrel rendelkezünk, mely szerint az egyes alkotórészek mennyiségét előzetes elkülönítés nélkül meghatározhatjuk, a mi különösen akkor fontos, a mikor valamely elegyben csupán egy minőségileg ismert alkotórésznek mennyiségét kell megállapítani. Például, ha meg kellene határozni a cukorrépából sajtolt lében a cukortartalmat, eljárhatnánk akként, hogy a cukrot invertálás után felhasználnók Fehling-féle oldat redukálására s a redukált rézoxidból következtetünk a cukortartalomra. Még egyszerűbb s pontosabb azonban, ha a léből néhány, példának okáért 10 cm³-t vízzel felhígítunk 100 cm³-re s ennek az oldatnak cukortartalmát polarizáló készülékkel állapítjuk meg.

E munkában a szénvegyületek alkotórészeinek minőségi és mennyiségi meghatározására, valamint e vegyületek jellemének és mennyiségének megállapítására alkalmas módszereket ismertetem meg. Ellenben mellőzöm a szénvegyületek azonosságának megállapításához szükséges fizikai állandók meghatározásának módját, valamint adott esetekben a vegyületek mennyiségének meghatározásához használható fizikai módszereket, nem különben a tisztító eljárásokat, mert ezek részben más munkának lesznek tárgyai, részben pedig Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása” című munkájában már megjelentek.

A szerves vegyületek alkotórészeinek minőségi meghatározása.

A szerves anyagokban levő szén kimutatására rendszerint elegendő, ha a vizsgálandó anyag kormozó lánggal ég, vagy platinalemezen hevítve, elszenesedik.

Szabatos, pontos kémleléseknél a vizsgálandó anyagot, száraz rézoxidral bennsőleg elegyítve, nehezen olvadó kémcsőben hevítjük. A rézoxid oxigénje a szerves anyag szenével szénssavvá egyesül, mely a kémcső nyílásába erősített gázvezető csövön át mésszvízbe, vagy barytvízbe bocsátva, zavarodást idéz elő. E szénpróbánál, ha a szerves anyagban hidrogén is van, a kémcső hidegebb részein vízcseppek csapódnak le. Azt, hogy valamely szerves anyagban nitrogén van, úgy mutatjuk ki, hogy a nátronmészszel összekevert anyagot kémcsőben hevítjük. Ilyenkor a szerves anyagokban foglalt nitrogén ammoniává alakul át, melynek szagát megérezzük, vagy ha a kémcső nyílása felett mercuronitrát-oldattal átitatott papiroscsíkot tartunk, a papiroscsík megfeketedik.

Még biztosabban következtethetünk a nitrogéntartalomra akkor, ha a szerves anyagot fémes káliummal, vagy nátriummal összeolvasztjuk, midőn káliumcyanid, illetőleg nátriumcyanid keletkezik.

Kémlelés alkalmával a vizsgálandó anyagból körülbelül 0.02 g.-nyit, nehezen olvadó kémcsőben, mintegy 0.2 g. káliummal, vagy nátriummal összeolvasztunk, majd az olvadékot szüntelen forgatás közben addig hevítjük, míg a fölös alkalifém tökéletesen elég. A még meleg kémcsövet óvatosan körülbelül 8—10 cm³ vizet tartalmazó nagyobb kémcsőbe sülyeszítjük bele, az olvadékra néhány csepp ferrosulfat, azután ferri-chlorid-oldatot öntünk s az elegyet a kiváló vascsapadékkal együtt 1—2 perczig élénken forraljuk, miközben ferrocyanálium keletkezik. Ha most az oldatot néhány csepp sósavval gyengén megsavanyítjuk, akkor a ferro-ferrioxid feloldódik s a ferri-chlorid hatására keletkezett *berlini kék* (ferri-ferrocyanid) színe megjelenik.

Fölös mennyiségű tömény sósavat használni nem szabad, mert csekély mennyiségű berlini kék, a tömény sósavban, a kék szín eltűnése közben feloldódik. Csekély nitrogén jelenlétében az oldat kezdetben gyengén kékes-zöld; a kék csapadék rendszerint csak huzamosabb állás után látható. Nitrogéntől mentes anyagoknál az oldat tisztán sárga színű marad.

Oly vegyületeknél, melyekből a nitrogén már alacsonyabb hőfokon teljesen és könnyen leválasztható (mint például a diazovegyületeknél), a minőségi kimutatás e módja rendszerint nem sikerül. Ilyen esetekben a nitrogént vagy nátriumperoxidral való összeolvasztás útján, vagy

pedig a Dumas-féle módszerrel mutathatjuk ki. (Lásd a mennyiségi nitrogénmeghatározási módszereket.) A nátriumperoxiddal való összeolvasztáskor a nitrogén salétromsavvá oxidálódik, mikor kénsavas diphenylaminnal, vagy kénsavas brucinoldattal ismerhető fel.

A szerves anyagokban levő halogének, továbbá a kén, a foszfor, az arzén, a szilícium és a fémek kimutathatása végett, a vizsgálatot megelőzőleg, a szerves anyagokat teljesen szét kell roncsolni, oxidálni. A halogének kimutatásakor oxidáló anyagul az égetett meszet, nátriumperoxidot, ezüst- vagy réznitrátot, a nitrogéntől mentes anyagokhoz pedig a fémes nátriumot alkalmazhatjuk. Foszfor-, arzén-, szilícium-, vagy fémtartalmú anyagoknál legcélszerűbben használható oxidáló anyag a salétromsav.

Calciumoxid használatakor úgy járunk el, hogy a vizsgálandó anyagból néhány czentigrammot, platinatégelyben tiszta, fölös mennyiségű (1—2 g.) calciumoxiddal lehetőleg egyenletesen elkeverünk, a keveréket kezdetben kis lánggal melegítjük, később fokozatosan nagyobb tűzön addig hevítjük, míg a tömeg egyenletesen megfehéredett. A kiizzított tömeget salétromsavban oldjuk, s a halogén elemeket a calciumhaloidvegyület híg oldatában, ezüst-nitráttal mutatjuk ki.

Ugyanígy kell eljárunk, ha calciumoxid helyett ezüst-, vagy cupri-nitrátot, valamint ha nátriumperoxidot, vagy fémes nátriumot alkalmazunk a roncsoláshoz. Főként az utóbbiaknál gondosan kell ügyelnünk rá, hogy a kiizzítás teljes legyen, s a nátrium a salétromsavban való oldáskor robbanást ne okozzon.

A kén kimutatása szintén többféleképpen történhetik. Szilárd szerves anyagokban a kén kimutatását úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból néhány czentigrammot 12-szer annyi káliumhydroxiddal és 6-szor annyi salétrommal összekeverve, összeolvasztunk, lehülés után az olvadékot vízben feloldva, sósavval megsavanyítjuk s az oldatot felforralva, pár csepp báriumchloriddal kénsavra vizsgálunk.

Szilárd anyagokban levő kén kimutatására alkalmazható a következő módszer is. A vizsgálandó anyagot nátriummal összeolvasztjuk, hogy a fölös alkálifém teljesen átalakuljon, erősen kiizzítjuk. Ekkor az anyagban volt kén nátriumsulfiddá alakult át. Ha most az olvadékot néhány cm³ desztillált vízben oldjuk, s nitroprussidnátriummal elegyítjük, alkálifémsulfid jelenlétében ibolya színeződés mutatkozik.

A folyadékokban, vagy könnyen illó anyagokban foglalt kén kimutatása céljából a vizsgálandó anyagból 0.2—0.3 g.-ot, körülbelül 3 cm. hosszú, 9 mm. átmérőjű s egyik végén beforrasztott üvegcsőbe öntünk. E csövecskét, nagyobb üvegcsőbe helyezzük, mely körülbelül 45—50 cm. hosszú, 12 mm. átmérőjű, és mely alsó végén be van forrasztva. E nagyobb cső fenekére 15—20 csepp tömény salétromsavat bocsátunk, majd a levegőt melegítéssel kiűzve, a cső felső nyitott végét is beforrasztjuk,

vascsőbe zárjuk és Carius-féle kemenczébe helyezve, mindaddig hevítjük, míg a szerves anyag teljesen szétroncsolódott. Ezután a csövet lehűtjük, óvatosan kinyitjuk, tartalmát nagyobb hengerüvegbe mossuk át s felforralás után, a kénsavra báriumchloriddal kémlelünk.

Ha foszforra, arzénre, silíciumra, a fémekre akarunk kémlelni legczélszerűbb a szerves anyagot a leirt módon szintén salétromsavval elroncsolni és a terméket vízben oldott foszforsavra, arzénsavra és a többi ásványi alkotó részekre, szokott módon vizsgálni.

Az *oxigén* közvetlen minőségi kimutatására még nincs módszerünk. Jelenlétéről úgy szerezhetünk tudomást, hogy a minőségileg kimutatott összes alkotórészek mennyiségét meghatározzuk, s ha ilyenkor az eredetileg leírt és talált anyagok súlya között különbséget találunk, ezt oxigénnek tekintjük.

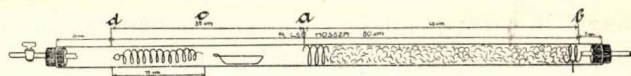
A szénvegyületek elemi alkotórészei mennyiségének meghatározása.

A szénvegyületek két fő elemi alkotórészenek, a szénnek és a hidrogénnek mennyiségi meghatározása elvileg abban áll, hogy a vegyület bizonyos súlyát, kb. 0.2—0.3 g.-ot, alkalmas oxidáló anyagokkal oxidáljuk, azután a széndioxidot és a vizet elnyeletésre alkalmas készülékekben összegyűjtjük és ezek súlyszaporulatából a szén- és a hidrogéntartalmat kiszámítjuk.

Az elemi alkotórészek meghatározására szolgáló módszerek között legelterjedtebb a rézoxidos, melyet első ízben Gay-Lussac alkalmazott s később Liebig módosított.

A berendezés leírása.

A rézoxidos módszernél a szerves anyagok elégetésére két végén nyitott, körülbelül 95—100 cm. hosszú és körülbelül 2 cm. átmérőjű égető csövet használunk. (1. rajz.) Ebben oxidáló anyagként *a*) és *b*) között



1. rajz.

mintegy 40—50 cm. hosszúságban, szemecskés rézoxidréteget helyezünk el, melyet a végből, hogy a csőben szét ne csuszghasson, két végén rézdrótszeve közé foglalunk.

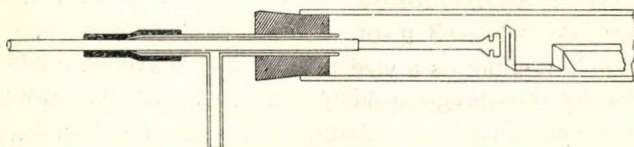
A szemecskés rézoxid helyett alkalmazhatunk finom szövetű, a csövet jól kitöltő vörösrézdrótszövetet is, melyet keményre összegön-

gyölve teszünk a csőbe. Használat előtt a rézdrótszövet-tekerceszt oxigén áramban oxidáljuk, majd borszeszgőzben, vagy hidrogén áramban redukálva, újlag oxidáljuk.

Az elégetendő anyagot porcellán-, vagy platinacsónakban az „ac” térben helyezzük. Mögötte a „cd” térben levő tiszta rézdrótszéve arra való, hogy az elégetendő anyagnak szublimálását visszafelé, megakadályozza.

A cső két végét finom gráfitporral gondosan bevont és letörült, egy furatú parafadugóval zárjuk el; mindenik dugóban gázvezető cső van. A gázvezető csövek egyike az égető cső végén, közbeiktatott mosópalaczkokon át a gáztartóval közlekedik, a másik az égető cső elején a vizet és a szénsavat elnyelő edényekkel áll kapcsolatban.

Ajánlatosabb az égető cső hátsó végén levő egyszerű gázvezető csövet **T** csővel helyettesíteni, mert ez által lehetővé válik oly berendezés, melylyel az egybezárt égető cső mellett a vizsgálandó anyagot tartalmazó csónakot ide s tova tolhatjuk, a mi az égetés gyorsaságának szabályozásánál sokszor szükséges. (2. rajz.) E berendezés körülbelül 50 cm. hosszú



2. rajz.

3 mm. vastag, a végén kampóval ellátott vas, vagy rézrúd, mely a **T** cső vízszintesen álló karján át nyúlik az égető csőbe. Magát a fémrudat a gázvezető csőbe vastag falú, kaucsukcsővel erősítjük be, mely a csőre és a rúdra egyaránt jól és légmentesen úgy illik rá, hogy a vasdrótot a csőben tolni lehessen. Ugyane célra egyébként a Dennstedt-féle berendezés is használható. (L. később a Dennstedt-féle módszert.)

A mosó palaczkok (4 vagy 6 darab), melyek egymásután elhelyezve tömény lúggal, tömény kénsavval, nátron-mészszel és calciumchloriddal vannak megtöltve, arra szolgálnak, hogy az égető térbe bocsátott levegőnek, vagy oxigénnek, széndioxid és nedvesség tartalmát visszatartsák, hogy ezek az égéstermékeket elnyelő edényekbe jutva, hibás súlyszaporulatot ne okozzanak.

A mosó tornyok megtöltésekor száraz calciumchloridot kell használni. A kereskedésbeli termékben gyakran annyi a víz, hogy a száraz levegőáram nedvességet vihet el belőle. Ez okból a calciumchloridot a torony megtöltése előtt, széles kémcsőben, szabad lángon, addig szárítjuk, míg vízgőzök már nem szállnak el belőle. Időről időre arra is kell

figyelni, hogy a calciumchlorid használat közben túlságosan ne váljék víztartalmúvá, különben az eredmények megbízhatatlanok.

Másrésről gyakran a kereskedésbeli nátronmész túlságosan száraz, midőn széndioxidot nem köt. A készítmény szabad lángon, kémcsőben hevítve, vízgőzt bőven bocsásson el, s ha ezt nem tenné, 1—2 cm³ vízzel meg kell nedvesíteni.

Ajánlatos a gázometer és a szárító torony közé még rövid, finomul eloszlott platinával töltött égető csövet iktatni közbe, hogy az oxigént az égető csőbe való bebocsátása előtt, izzó platina segítségével esetleges hidrogéntartalmától megtisztíthassuk. A kereskedésbeli elektrolitesen előállított oxigénben csaknem mindig van csekély hidrogén, mely az égető csőben vízzé égvén, az elemzésben hibát okoz.

A szárítót az égető csővel rövid kaucsukcső köti össze, mely nagyon finom csavarmenettel ellátott, szorító csappal zárható el. E szorító csappal szabályozzuk az oxigén beáramlását. A kaucsukcső elég vastagfalú s jó minőségű legyen, hogy esetleg egybe ne ragadjon, vagy be ne horpadjon. A szorító csapot finom nyílású üvegcsappal is helyettesíthetjük.

Czélszerű a gázáramot az égető csőbe való közvetlen bejutása előtt még calciumchloriddal, vagy kénsavval töltött kis csövön át vezetni, hogy a kaucsukcsőben esetleg felvett nedvesség elvonassék.

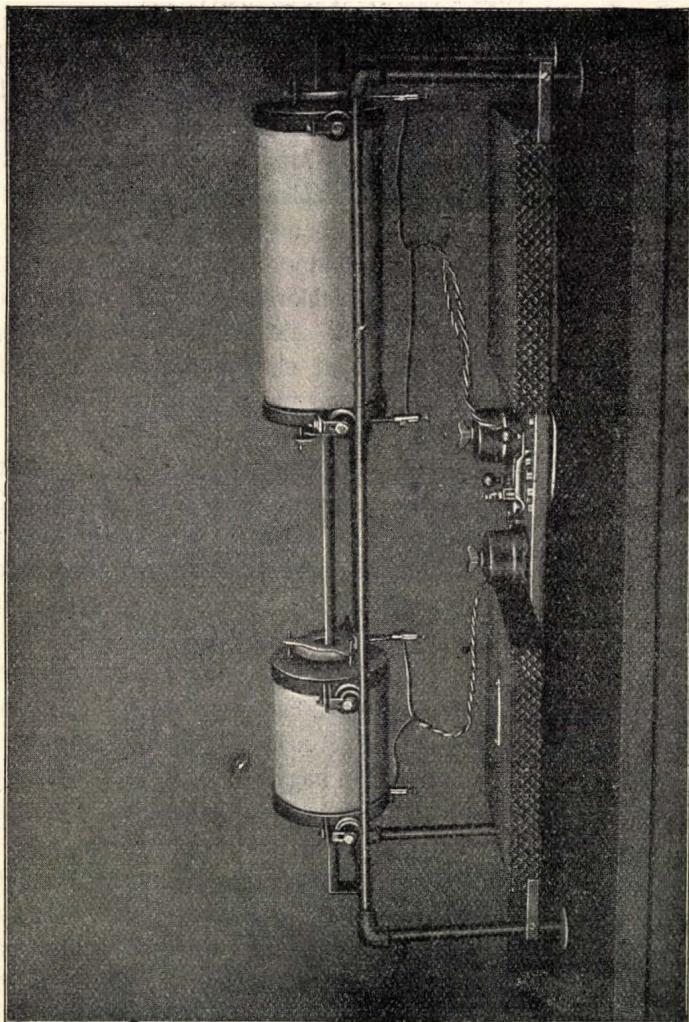
A gázáramot, mielőtt az égető csőbe jut, közvetlen a cső előtt még vagy calciumchloriddal, vagy tömény kénsavval töltött kis csövön bocsátjuk át, hogy a kaucsukcsövön áthatolt gáz teljesen száraz legyen.

Az égető cső hevítésére rendszerint gázzal fűtött kemenczéket használunk. E kemenczék berendezése nagyjában megegyezik s rendszerint két részből áll: a lámparendszerből és az állványból. A lámparendszert 25—35 Bunsen-féle lámpa alkotja, melyek vastag, közös gázvezető csőre vannak szerelve. Az állvány részei a két homlokfal, valamint az őket összekötő, a kemencze két oldalán végig futó vasrudak, melyek a hőszabályozó téglák tetőszerű elhelyezésére szolgálnak, továbbá a többnyire magnéziával, vagy azbeszttel bélelt vascsatorna, melyre az égető csövet fektetjük. Gyakran előfordul, hogy a vascsatorna a hosszú használat következtében helyenkint meggyöngyösödik. Ily esetekben újrolag egyenesre kell hajlítani. De gyakran az égető csövek is elgyöngyösödnek és nem fekszenek a csatornára. Az elgyöngyösödést mindenütt meg kell szüntetni, különben a cső a közte és a csatorna közt támadt űr miatt nem hevülhet izzásig. Ha a cső forgatásával érintkezést létesíteni lehetetlen, a cső és csatorna közötti űrt magnéziával, grafitval, vasporral, vagy hasonló anyaggal kell kitölteni.

Több év óta a hanaui Heraeus-czég elektromos árammal fűthető kemenczéket bocsát forgalomba. (3. rajz.)

E kemenczék két kereken vízszintesen tova mozgatható, kívül azbeszttel burkolt csőkemenczék, melyek körülbelül 30 mm. belső át-

mérőűiek és 350, illetőleg 200 mm. hosszúak. Ide-oda mozgatusukat vasrudakból alkotott pálya teszi lehetővé. A kemenczéken át az égető cső felvételére szolgáló ázbeszttel, vagy magnéziával bélelt vas- vagy aluminiumcsatorna nyúlik. A kemenczék hőfokát eléjük iktatott vasellenállásokkal szabályozhatjuk. A két kemencze közül a nagyobbik, a rézoxid-



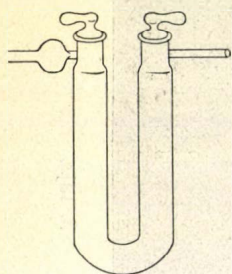
3. rajz.

réteg izzítására, a kisebbik pedig az elemzendő anyag elgázolgotatására, illetőleg elégetésére való.

Az égéstermékek közül a vízgőz összegyűjtésére calciumchloriddal töltött csövet használunk. Ezután következik a kálilúgos készülék, mely a széndioxidot nyeli el. Utána ismét calciumchloriddal, vagy phosphor-

pentoxiddal töltött cső következik, a kálikészülekből elpárolgó víz visszatartására. Míg a rendszer végén lévő felerésében calciumchloriddal, felerésében pedig nátrónmészszel töltött cső a levegő nedvességét és széndioxidját tartja vissza.

A víz elnyelésére szolgáló „U” alakú cső szárait lehetőleg beköszörült csiszolt üveg dugókkal zárjuk el. (4. rajz.) Az égető cső felé eső csőtoldalékon golyó, s azonkívül a belsejében még üvegkapilláris is legyen, hogy ez a megsűrösödött víznek a csőbe jutását megnehezítse. Minthogy a csőtoldalékból állás közben víz párologhat el, a cső végét el kell zárni. Erre a célra üvegpálczával elzárt kaucsukcsövet használunk, melyet mérés előtt a toldalékcsővecskeről eltávolítunk. Minthogy a kaucsukcső az üvegcsőtoldalékot könnyen elszennyezheti, célszerűbb a toldalékcövet beköszörült üveg dugóval látni el, mert ezt mérés alatt is a csövön hagyhatjuk.



4. rajz.

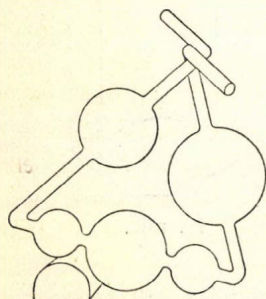
A víz elnyelésére való calciumchloridos csöveket borsónagyságú, likacsos calciumchloriddal töltjük meg. Minthogy a kereskedésbeli calciumchlorid felülete rendesen nedves, használat előtt kémcsőben szabadlágon kiszárítjuk, azután pedig az elnyelő csőbe töltjük, a dugókat légmentes elzárással beillesztjük, azután rajta, széndioxidot hajtunk át, majd egy-két napra félretesszük, végre a csőből a széndioxid fölöslegét száraz levegővel kiűzzük. Rendszerint már az első calciumchlorid-darabok a vizgőzt megkötik, mire teljesen szétfolynak; utólag meg is szilárdulhatnak, ha kristályvíztartalmukkal egyenlő vizet vettek fel és a csövet eldugaszolják, míg a cső többi részében levő calciumchlorid alig kötött meg vizet. Ezt úgy kerülhetjük el, hogy az elnyelő csőnek az égető cső felőli végét nem töltjük meg teljesen, hanem körülbelül 2 centiméternyire szabadon hagyjuk, üveggyapotot, vagy vattát rétegezzük rá, melyre követő csőrészt félig üveggyapottal, félig calciumchloriddarabokkal töltjük ki. A cső keresztmetszetét csupán félig kitöltő calciumchloriddarabok a víznek legnagyobb részét elnyelik. Ha a calciumchlorid használat közben kezd szétfolyni, a nedvessé vált üveggyapottal együtt a csőből eltávolítjuk és friss, már széndioxiddal telített calciumchloriddal, meg üveggyapottal pótolva, a vizgőznek meg széndioxidnak utat nyitunk. Így a cső teljes megtöltése alig válik szükségessé. Az elnyelő cső megtöltésekor különösen ügyeljünk, hogy a calciumchlorid pora ne jusson a toldalékcsővekbe, mert ha ott csak nyomokban is jelen van, a levegőből nedvességet szí, melyet égetés előtt a csővel együtt lemérünk. Elégetés közben, a kiszáritott levegőáram e nedvességet a toldalékcsőből a széndioxidot elnyelő csővekbe viheti, hol elégetés után mint széndioxidot mérnök le.

A cső beporozását legegyszerűbben úgy kerülhetjük el, hogy a toldalékcsővekbe kívül és belül apró gyapotdugaszokat erősítünk. A betöltés befejeztével a belső gyapotdugaszokat csiptetővel eltávolítjuk, míg a külsőket, vékony dróttal, a toldalékcsőveken átszorítjuk, hogy ily módon a belejutott por legcsekélyebb mennyiségét is eltávolítsuk. A cső külső részére rakódott por is káros hatású lehet, miért is használat előtt a csövet kívülről gondosan meg kell tisztítani.

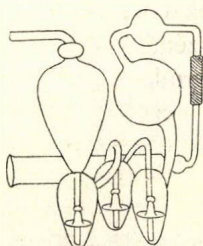
Ha el akarjuk kerülni, hogy égés közben az esetleg élénkebb gázárammal az elnyelő anyagból valami tovaszálljon és a toldalékcsővecskékbe lerakódjék, az elnyelő csövek mindkét szárát gyapottal kell kitölteni.

E calciumchloridos csövet az égető csővel czélszerűen lehet kaucsukdugóval is egybekötni, ha a dugót kaliumhydroxidoldatban jól kifőzzük, vízzel kimossuk és megszárazítjuk.

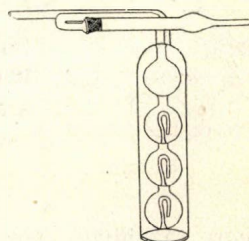
A széndioxid elnyelésére szolgáló kálikészülékek alakja rendkívül változatos. A gyakorlatban kettő terjedt el leginkább: a Liebig-féle és a Geissler-Wetzel-féle készülék.



5. rajz.



6. rajz.



7. rajz.

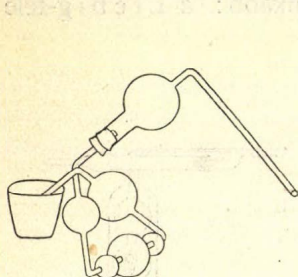
A Liebig-féle készülék (l. 5. rajzot) több, egymással közvetlenül közlekedő, háromszög alakban elhelyezett üveggolyócskából áll, míg a Geissler-Wetzel-féle szerkezetet (l. a 6. sz. rajzot) három üvegkörte alkotja, melyeket kengyelszerű üvegcsövecskék kötnek össze. Czélszerűen használható a Gerhardt-féle készülék is. (L. a 7. sz. rajzot.)

A készülék megtöltésére 1:3 fajsúlyú kálilúgot alkalmazunk, melyet kb. 100 g kereskedésbeli kaliumhydroxidból és 150 cm³ vízben készítünk. A készüléket úgy töltjük meg, hogy egyik végét a lúgba mártjuk, míg a másik végén, tekés biztosítócső közbeiktatásával annyi lúgot szívunk a készülékbe, míg kb. háromnegyed részéig meg telt (l. a 8. sz. rajzot). Ezután a készülék mindkét végét szűrőpapirosdarabkákkal kívül, belül szárazra töröljük s két végére, hogy a környező levegőből folytonosan szénsavat ne nyeljen el, kaucsukcső darabkákat húzunk, melyeket egy-egy üveg botokocskával elzárunk. Még ajánlatosabb, ha az előzőekben már ismer-

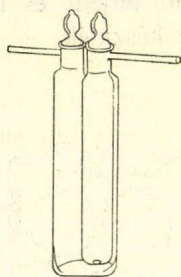
tetett okokból, a csővégeket beköszörült üveg dugó zárja el. A kálikészüléket követő calciumchloridos cső a kálikészüléken átáramló gázzal eltávozó vízrézecskekét tartja vissza. Ez a cső méreteiben, berendezésében a víz összegyűjtésére való csővel teljesen megegyezhet.

A széndioxid elnyelésére nátronmeszt is jól alkalmazhatunk. Ezt két, egymásután következő „U” csőbe öntjük; egyiket csak nátronmészszel, a másodikat felerészben nátronmészszel, felerészben pedig calciumchloriddal, vagy phosphorpentoxiddal töltjük meg. Az első csőben a nátronmeszt minden égetés után meg kell újítani, a másodikban azonban nem; ez nagyon sokszor használható, mert minden égetés után rendszerint csak néhány milligramm a súlyszaporulat.

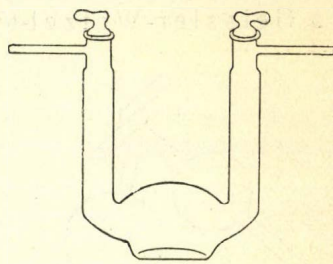
Ajánlatosabb a nátronmészszel való megtöltésre a 9. 10. sz. rajzban látható készülékek valamelyikét használni. Közülük különösen a 10. sz. rajzban feltüntetett készülék nagyon alkalmas, melynek alja lapított, s a



8. rajz.



9. rajz.



10. rajz.

mérlegre ráállítható. Megtöltésére 15—20 g. nátronmész szükséges, úgy hogy egy töltés 20—30 elégetéshez rendszerint elegendő.

Minthogy a nátronmész a széndioxid elnyelésekor kissé kitágul, a csövet csak lazán szabad megtölteni. És tekintve, hogy a nátronmész nedvesen a széndioxidot könnyebben és nagyobb mennyiségben nyeli el, czélszerű, közvetlenül a csőbe töltés előtt, kissé megnedvesíteni s dara nagyságra szétmorzsolni. E nedves nátronmészszel azonban csak a készülék középső ürét töltjük meg, úgy hogy néhány égetés után a felső réteget az elnyelő anyag összerázásával felfrissíthessük. E készülék két függőlegesen álló, nagyobb szárát teljesen száraz nátronmészszel töltjük ki. Ajánlatos elégetéskor a csövet mindig ugyanabban az irányban használni, úgy hogy a gázok mindig ugyanabban az irányban hatoljanak a készülékbe. Az irányt nyíllal, vagy más módon jelezzük. Ha ugyanis bizonyos ideig égetünk, és a csövet valamely irányban használjuk állandóan, a csőnek elülső része erősen megnedvesedik; ha azután a következő elégetéskor a csövet megfordítjuk, a vizet gyűjtő csőbe aránylag sok nedvesség jut, mi által csak hamar tönkre megy. Azonkívül a

második cső hirtelen súlyszaporulata tévesen a nátrommész kimerülését jelezné, újra töltendő a nélkül, hogy ez szükséges volna.

A kimerült nátrommészcsövek újból megtöltése, gyakran nehézkes, mert a keletkezett és összetömörült carbonatokat a csőből kiszedni nem könnyű. Ilyenkor legczélszerűbb a csőről a dugókat eltávolítani és a csövet sósavval megsavanyított víz alá merítve, néhány órát ázni hagyni. Ezután az oldat, vagy a képződött iszap könnyen kiüríthető.

A nátrommész első csövet követő második U-alakú csövet felerészben nátrommészszel, felerészben calciumchlorid-darabokkal, vagy phosphorpentoxiddal töltjük meg. Ennek az a rendeltetése, hogy egyrészről a széndioxid utolsó nyomait elnyelje, másrészt pedig, hogy az elnyelő készülékből a száraz levegővel eltávozó vízgőzt visszatartsa; egyúttal azt is jelzi, hogy az első cső használható-e még, vagy nem; mert, ha e csővecske súlya több milligrammal szaporodik, ez azt jelzi, hogy az első cső kimerült, következésképp újra kell tölteni.

Ezt az U-alakú csövet még egy második is követheti, melyet teljesen calciumchloriddal töltünk meg s az a rendeltetése, hogy a csőbe kívülről jutható nedvességet visszatartsa. Minthogy azonban égetés közben az élénk gázáram ellenkező irányban járja át a készüléket, e védő cső alkalmazása rendszerint felesleges.

A készülékek sorát kicsiny 1%-os palladiumchlorür-oldattal megtöltött cső követi, egyrészt a készüléken átáramló gáz mennyiségének, másrészt az elégséges tökéletességének ellenőrzésére. Ha ugyanis ez az oldat megzavarodik, akkor az elégetés tökéletlen volt és új elégetésre készülhetünk.

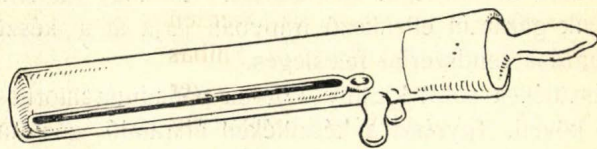
E készülékrészeket kaucsukcsövekkel kell összekötni, miért is az összekötésre való csövek egyenlő átmérőjűek legyenek, hogy ne kelljen különböző nyílású kaucsukcsöveket használni. E kaucsukcsöveket a használat előtt száraz gázáramban kiszárítjuk, s mikor nem használjuk őket, állandóan exsiccatorban tartjuk. Minthogy a jól kiszárított cső nedvességet sűrít meg, s azt alkalomadtán elveszíti, az összekötő üvegcsövek mindig egymáshoz simuljanak.

A jól kiszárított kaucsukcsövet nehéz az üvegcsőre felhúzni, és még nehezebb elégetés után róla eltávolítani. Ezt a nehézséget olyképpen kerülhetjük el, hogy a készülék toldalékcöveit végükön keskenyebbekre készítettjük, esetleg vazelinnel kissé megkenjük, hogy sikamlóssá váljanak. Természetes, hogy a vazelint, az égetés befejezése után a legnagyobb gonddal el kell távolítani. A készülék egybeállításakor az összekötő csöveket vízzel, vagy nyállal bekenni, hogy sikamlóssá váljanak, semmi esetre sem szabad.

Minthogy az elnyelő készülékek beköszörült üveg dugókkal levegőtől mentesen elzárt, és friss töltés nélkül is rendszerint több elégetéshez

használhatók, lehet már az első mérés előtt őket oxigénnel megtöltve mérni le, hogy az égetés befejeztével az oxigént ne kelljen levegővel kiszorítani. De mindig biztosabb levegővel telt csöveket mérni. A calcium-chloridos cső kivételével, melynek golyójából az összegyűlt vizet minden mérés után eltávolíthatjuk, a többi elnyelő készüléknél az elnyeletés után talált súly az új elégetéskor, mint a készülék kísérlet előtti súlyát tekintetjük. Ezért elégséges a már megállapított súlyt csak ellenőrizni.

Az elégetés végrehajtása. Minden elemzés előtt az égetőcsövet száraz oxigén-áramban kiizzítjuk, egyrészt azért, hogy a rézoxid redukált része újból oxidálódjék, másrészt pedig azért, hogy az égetőcső teljesen kiszáradjon. Míg ez a művelet tart, az elégetésre szánt anyagból kb. 0.2—0.3 g.-ot, a csónakba lemérjük. Tekintve, hogy az elégetésre előkészített szerves vegyületek többnyire nedvszívók, gondoskodnunk kell róla, hogy mérés közben meg ne nedvesedjenek. Ezt elérjük, ha az elégetésre szánt vegyületből kb. 0.2—0.3 g.-ot a csónakba öntünk, azután a csónakot a 11. sz. rajzban látható mérőcsőbe, ezt pedig exsiccatorba helyezve, fejezzük be a végleges kiszáritást. A csónak az anyaggal, mérés közben



11. rajz.

is a mérőcsőben marad. Az égetőcső kiszáritása után a cső elejét száraz oxigénáramban lehűtjük, és e közben a pontosan lemerített elnyelő edényeket a 12. sz. rajz szerint az égető cső elejére erősítjük.

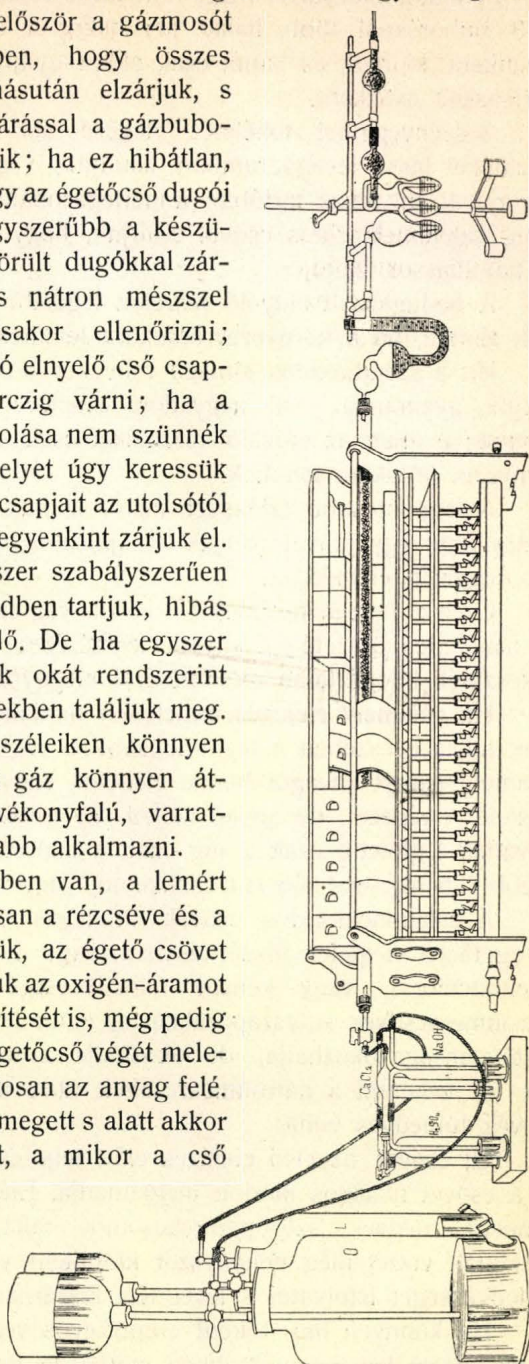
Ha ezzel megvagyunk, a készülék kifogástalan zárásáról győződünk meg. E végből a gázáramot megindítjuk, úgy hogy a gázmosón másodperczenként 2—3 buborék haladjon át, s ezután az utolsó elnyelő cső végét, kaucsukcsőbe kis illesztett üvegbotocskával elzárjuk. Rövid idejű várás után, miután a nyomás az egész készülékben kiegyenlített, a gázmosóban, a gázbuborékolásnak meg kell szünni. Ha ez bekövetkezik, a készülék jól zár. Természetesen, e vizsgálat előtt az összes dugókat és csapokat csiszolataikba jól beszorítjuk, különben a túlnyomás következtében könnyen kimozdulhatnak. Ha a gázbuborékok átömlése a gázmosókon át, nem szűnik meg, a rosszul tömített helyet úgy keressük fel, hogy az elnyelő csöveket az utolsótól az égetőcső felé haladva, egyenkint levesszük és az ekként fennmaradó utolsó elnyelő cső nyílását, a már ismertetett módon elzárjuk. S megfigyeljük, vajjon ez által a gázbuborékok áthatolása megszűnik-e. Ha ez,

az égető csőhöz legközelebb álló calciumchloridos cső eltávolítása után sem szünnék meg, akkor a hiba az égető cső, vagy a gázmosó tömítésében van. Ekkor először a gázmosót vizsgáljuk meg, olyképpen, hogy összes csapjait és szorítóit egymásután elzárjuk, s addig várunk, míg az elzárással a gázbuborékok áthatolása megszűnik; ha ez hibátlan, még mindig lehetséges, hogy az égetőcső dugói nem zárnak jól. Sokkal egyszerűbb a készülék helyes zárását beköszörült dugókkal zárható calciumchloriddal és nátron mészszel töltött csövek alkalmazásakor ellenőrizni; ilyenkor elégséges az utolsó elnyelő cső csapját elzárni és néhány perczig várni; ha a gázmosóban a gázbuborékolása nem szünnék meg, a rosszul tömített helyet úgy keressük fel, hogy az elnyelő csövek csapjait az utolsótól az égető cső felé haladva, egyenkint zárjuk el.

Ha a készüléket egyszer szabályszerűen egybeállítottuk, azután rendben tartjuk, hibás tömítések alig fordulnak elő. De ha egyszer mégis bekövetkezik, ennek okát rendszerint az egybekötő kaucsukcsövekben találjuk meg. A vastag csövek ugyanis széleiken könnyen berepednek, e helyeken a gáz könnyen átszivároghat. Ez okból a vékonyfalú, varrat nélküli csöveket ajánlatosabb alkalmazni.

Ha a készülék rendben van, a lemért anyagot csónakostól, gyorsan a rézcséve és a rézoxidréteg közé helyezzük, az égető csövet hirtelen elzárjuk, megindítjuk az oxigén-áramot s megkezdjük a csőnek hevítését is, még pedig úgy, hogy eleinte csak az égetőcső végét melegítjük, s így haladunk óvatosan az anyag felé.

Az elégetendő anyag megett s alatt akkor gyújtjuk meg a lámpákat, a mikor a cső többi része már vörösen izzó. Ha a szerves anyag felbomlása következtében a gázfejlődés túlságosan rohamos, mit az jelez, hogy a széndioxidot el-



12. rajz.

nyelő káliumhydroxidos készüléken avagy nátronmész alkalmazása esetén, a palladiumklorürrel megtöltött buborékszámológán, másodpercenként 2—3 buboréknál több halad át: akkor a csónak alatt égő lángokat egyenként kioltjuk és ismét csak akkor gyújtjuk meg, ha a gázfejlődés gyorsasága csökkent.

A szénvegyület tökéletes elégetése után a gázegőket kioltjuk, a készüléket lassú levegőáramban lehűtjük, végül az elnyelő edényeket leveszszük, alkalmas tartóban, a mérlegszobába visszük, az égető csövet pedig calciumchloridos csővel elzárjuk, hogy a környezetből nedvesség ne hatolhasson bele.

A bedugaszolt elnyelő részeket legalább félóráig állani hagyjuk, s csak azután, ha a környezet hőfokára lehültek, mérjük le őket.

Ha a széndioxidos elnyelő csöveket közvetlenül az elégetés után mérjük, gyakran az első negyedóra elteltével 5 mg. súlyszaporulatot is kapunk; e miatt az elnyelő készüléket csak akkor szabad lemérni, ha a környezet hőfokára lehültek.

A legpontosabb értékeket akkor kapjuk, ha a mérő csöveket az égetés után egy órával mérjük le. Ajánlatos azonban e súlyt a következő nap reggelén ellenőrizni.

Czélyszerű az új készüléket ismert anyag elemzési adataival ellenőrizni és ismeretlen összetételű anyag elemzéséhez csak akkor használni, ha a készülék kifogástalan működéséről meggyőződünk.

Ha valamely elemzés érthetetlen módon rosszul sikerülne, a készüléket teljes egészében a leggondosabban végig kell vizsgálni, azonkívül valamely ismert anyagot benne elégetni, vagy pedig az elégetés minden részletét elvégezni, de anyag nélkül. Ily esetben a calciumchloridos cső súlyának legfőlebb csak 2 mg.-mal, a nátronmészcsövek súlyának legfőlebb 0.5 mg.-mal szabad csökkenni, vagy szaporodni.

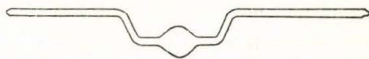
A calciumchloridos csövek túl magas súlyszaporulata rendszerint az égetőcső elégtelen kiszáritásában, vagy a cső hátsó részében levő calciumchlorid, vagy kénsav túlnedvességében leli magyarázatát. A nátronmészcsövek súlyszaporulatát az előtte levő calciumchloridos csövek tisztátalansága okozhatja, de okozhatja a toladékcsövekben lerakódott por is, valamint a nátronmészcsövek után következő calciumchloridos csövek túlnedves volta.

Új csövet az első elemzés előtt teljesen átizzítani felesleges, mert ez a csövet túlságos módon megtámadja. Elégséges a csövet vízzel jól kimosni, nedves szűrőpapirosomót rajta keresztül nyomni, erre desztillált vízzel még néhányszor kiöblíteni, végre merőlegesen felállítva, a nedvességet lefolyatni s levegővel kiszáritani.

Ha könnyen illó, főként cseppfolyós vegyületeket kell elégetnünk, akkor ezeket kis üveggolyókban mérjük le. Ilyen golyócskákat 3—4 mm.

átmérőjű vékonyfalú üvegcsövekből készíthetünk; e végett e csöveket helyenként hajszálvékonyra kihúzzuk, feldaraboljuk, egyik végüket beforasztjuk s a csőre borsónagyságú golyócskát fűvünk (lásd a 13. rajzot). E golyócskát kihülés után lemérjük, pillanatig lángba tartva, belőle a levegőt kiűzzük, majd nyitott végével az elégetendő folyadékba mártjuk, hogy kihülésekor a folyadék a golyócskába tóduljon. Ha ez megtörtént, a betódult egy-két csepp folyadékot az által, hogy a golyócskát ismételten a lángba tartjuk, elpárologtatjuk, hogy a folyadék gőze a levegőt kiűzze, azután a forró golyót ismét az elemzendő folyadékba mártjuk; mire lehül a golyócska, a folyadékkal teljesen megtelik. A nyitott hajszálcövet azután felforrasztjuk s az eltávolított részt is a golyó mellé téve, a golyó súlyszaporodását megállapítjuk. Ha most e súlyból az üres golyócska súlyát levonjuk, megtaláljuk az elégetésre szánt anyag súlyát.

Az égetőcső első részét fölhevítve, a golyócska hajszálcövét óvatosan ietörjük, azután csónakba vagy likacsos kvarcz lapocskára téve, úgy toljuk az égető csőbe, hogy nyitott végével az elnyelő edények felé legyen irányítva. Figyeljünk arra is, hogy a golyócskának hajszálcöve felfelé álljon, hogy a benne lévő anyag egyenletesen párologhasson el belőle; ellenkező esetben könnyen megtörténhetik, hogy a lefelé irányított hajszálcövet a folyadék elzárja s az elpárolgott rész nagy feszítő ereje az elemzendő anyagot egyszerre löveli be az égető csőbe. Az elégetést pedig nagyon óvatosan végezzük, hogy az elnyelő csövek az elégetéskor keletkező vizet és széndioxidot teljesen elnyelhessék.



13. rajz.

Könnyen illó, cseppfolyós vegyületeket úgy is elégethetünk, hogy azokat az égető cső és a szárító közé iktatott U-alakú csőben helyezzük el, mikor is a gázométerből áramló levegő, vagy oxigén az anyag gőzeit magával ragadja s azokat az izzó csőben, a rézoxid segítségével, vízzé és széndioxiddá oxidálja.

A könnyen s a közepesen illékony anyagoknál gyakran megtörténik, hogy elégetésök közben, az égetőcső elejét az égésterméként keletkező víz harmattal vonja be. Ezt a lecsapódott vizet Bunsen-féle lángzóval végzett óvatos melegítéssel mindenkor a kalciumchloridos elnyelő csőbe kell üzni, mert különben az elemzés eredményében könnyen hiba áll elő.

A *nehezen égő* szerves anyagokat, elégetésük végett, 5—10 szerez mennyiségű porrá zúzott rézoxiddal, ólomchromáttal, vagy kaliumpyróchromáttal és chrómoxiddal, vagy platinaszivacsoscsal elegyítjük, s így égetjük el, míg a könnyen *robbanó* anyagokat 5—10-szeres mennyiségű rézoxiddal keverjük s így égetjük el, midőn robbanó természetök rendszerint elégségesen mérséklődik.

A nitrogéntartalmú szerves anyagokban levő szén és hidrogén mennyiségi meghatározása.

Ha a minőségi vizsgálat arról győzőtt meg, hogy a szerves anyagban szénen és hidrogénen kívül még nitrogén is van, a szén és hidrogén meghatározására oly módszert kell használnunk, hogy az elégetés alkalmával a szén és hidrogén oxidjain kívül, nitrogénoxidok ne keletkezessenek, mert különben megtörténhetik, hogy ezek az elnyelő edényekbe jutva, hibás súlyszaporulatot idéznek elő. Azért, hogy ez elő ne fordulhasson, az elégetés folyamán keletkező nitrogénoxidok megbontására fémes rézből, vagy ezüstből készített spirálist kell az égető csőben, a vizsgálandó anyag után, elhelyezni. Mindkét fém, izzó állapotban, a nitrogén oxidjait megbontja és csak nitrogén távozik el, mely a széndioxid mennyiségének rovására súlyszaporodást nem okoz. A réz felületén oxidréteg keletkezik, melyet újabb használat előtt hidrogén, vagy szénoxid áramban izzítással redukálnunk kell.

A szén és hidrogén mennyiségi meghatározása fémes és nem fémes alkotórészek jelenlétében.

Ha valamely szerves vegyületben a szén, a hidrogén, az oxigén mellett még antimon, arzén, bor, chlór, bróm, jód, kén, ón, selén, tellur vagy thallium van, a szén és a hidrogén mennyiségi meghatározásakor ezek megkötésére az égetőcsőbe a rézoxidréteg mögé mintegy 10 cm. hosszan szemecskés ólomchromatot, vagy ólomperoxidot kell helyezni, különben megtörténhetik, hogy a belőlük, égetés folyamán keletkezett könnyen illó vegyületek az elnyelő csövekbe jutnak s ott súlyszaporulatot idéznek elő a szén és hidrogén rovására.

Ha pedig a szénvegyületben valamely *alkálifém*, (kálium, nátrium, rubidium, caesium, lithium stb.) is volna jelen, akkor, hogy ezek carbonátjában szén vissza ne maradjon, az elemzendő anyagot valamely széndioxidot kiszorító anyag, pl. antimonoxid, bórsav, vagy chromsav fölös mennyiségével kell elegyíteni s ekként égetni el.

Zircon jelenlétében, hogy a hamúban szén ne maradjon, ajánlatos az anyagot rézoxiddal jól összeelegyíteni.

Az elemi alkotórészek meghatározása a Dennstedt-féle egyszerűsített eljárással.

A Dennstedt-féle egyszerűsített eljárás szerint a szerves anyagot oxigénáramban égetjük el, finom platina jelenlétében.

Ezzel az eljárással a szén, hidrogén, nitrogén, a halogén, kén és foszfor, valamint metalloidekat tartalmazó vegyületeket is egyaránt jól lehet elemezni. Azonkívül a szén és hidrogén mellett egyidejűleg más metalloidekat, valamint a hamúrészeket is meghatározhatjuk.

A berendezés leírása.

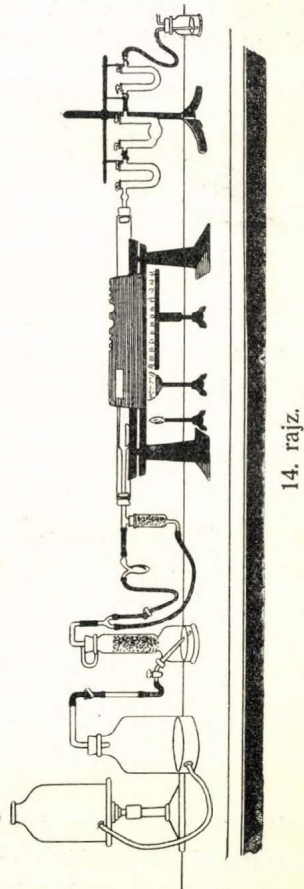
E módszerhez szükséges berendezések (l. a 14. rajzot) közül az égető kemencze egyszerű, körülbelül 70 cm. hosszú vasállvány. A két végfalát 20 cm. magas és 17 cm. széles \perp alakú vaslaptámasztó alkotja. Ennek szélében három nyílás van, melyekben szögvasak nyugszanak. A felső szögvasak közül leghosszabb a középső, mely mind a két oldalon a támasztókon túl ér, ázbeszttel bélelt s az égetőcső tartására szolgál. A másik kettő az oldalt levő rövidebbeken a \wedge alakú vaspléhből készült fedőcserepek helyezendők el.

A kemenczéhez 3 Bunsen-féle égő tartozik, melyek közül az első az elégetendő anyag elgőzölögtetésére, a második a kontakt anyag izzítására, a harmadik pedig az elnyelő csónakok hevítésére szolgál. Az égők a rendesnél hosszabb toldalék csövekkel vannak ellátva, hogy a gázvezető kaucsukcsöveket a sugárzó hő ellen védeni lehessen, azonkívül résfeltétjük is van.

A rendes méretű égetőcső közepébe 4—5 cm. hosszúságban, kontakt anyagot teszünk. Erre platinázott kvarcz, vagy platinázott ázbeszt használható, melyet az égetőcsőben, kétfelől platinából készült szítaszövetcsévé közé rögzítünk. Alkalmazható továbbá a vékony platinapléh, úgyszintén a spirálisra sodrott platinaleméz, vagy platinadrót is.

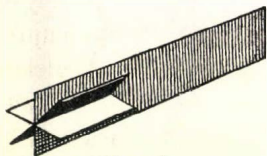
A kontakt anyagok valamennyije között a gyakorlatban a platinapléhből készült csillag (l. a 15. sz. rajzot) vált be legjobban, egyrészt, mert könnyű vele bánni, másrészt, mert ólom, zink, arzén stb. tartalmú vegyületekkel égetve, hatóképességét nem veszti el oly könnyen, mint a platinázott kvarcz, vagy ázbeszt, s ha el is vesztene, sósavval kifőzve, könnyű szerrel visszaállítható. E mellett olcsó, s majdnem örök életű.

Jól használható a vékony platinapléh, vagy dróttekercs is, melyet olyképpen készíthetünk, hogy körülbelül 0.04—0.08 mm.-es platinapléhből (folia) $1\frac{1}{2}$ cm. széles és 7 cm. hosszú szalagot vágunk és vagy ezt, vagy kb. 1 mm. hosszú s 0.1—0.2 mm. vastag platinadrótot olyan kúpos fabotra, mely az égetőcső belső átmérőjét közel kitölti, vagy tollszárra, ferde szögben felsodorva, rövid ideig rajtahagyjuk, hogy a bot formáját felvegye.



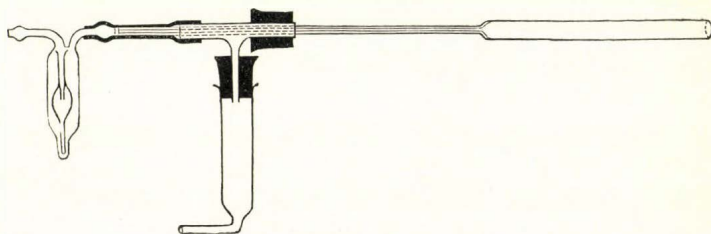
Az égetőcsőnek a kontaktanyag előtti terét, ha a szerves vegyület csupán szenet, hidrogént és oxigént tartalmaz, üresen hagyjuk, de hogy a csőben víz ne csapódhassék le, kinyújtott lángot adó gázégőt helyezünk alája, melylyel e csőrészt körülbelül 200 C^0 körül tartjuk, míg a cső elejét az égetés folyama alatt nem hevítjük, hogy az ott lecsapódó vízzel az égetés lefolyását ellenőrizhessük. Csak ha az anyag már elégett, helyezünk oda is lángot, hogy a lecsapódott vizet az elnyelő csőbe üzzük.

Ha az elemzendő anyagban a szénen és hidrogénen kívül még nitrogén avagy chlór, bróm, jód van, az égetőcsőbe a kontakt anyag elé olyan anyagokat kell helyezni, a melyek megakadályozzák, hogy a nitrogén oxidjai, vagy a halogének hibát okozzanak.



15. rajz.

Pl. a nitrogéntartalmú anyagok nitrogénje a platina közreműködésével nitrogéndioxidot létesíthet, mely a calciumchloridos csőben a vízzel salétromsavvá alakul és a vizet visszatartó cső súlyát növeli; de hatására a calciumchloridból sósav is szabadulhat fel, mely a nátronmészszel töltött csövekbe jutva, azokban idéz elő helytelen súlyszaporulatot. Ha azonban az égetőcsőbe, a kontakt anyag elé ólomoxiddal töltött csónakot helyezünk, az ólomoxid a nitrogénoxidokat nagyrészt már hidegen elnyeli; ha azonban hőmérsékletét kb. $300\text{—}320\text{ C}^0$ -ra emeljük, a nitrogéndioxidot teljesen elnyeli. Biztosság okáért ajánlatos e csónak elé is még



16. rajz.

két, ugyancsak ólomoxiddal megtöltött csónakot helyezni, melyeknek ólomoxidtartalmát legalább minden második égetés után, újjal cseréljük ki.


Jellemző módosítása még az égető csőnek a hátsó végére erősített kettős gázvezető is, melylyel módunkban áll az anyag elpárolgását az égéshez használt gázáram sebességétől függetleníteni. (L. a 16. sz. rajzot.)

E berendezés egyik alkotórésze a betétcső, mely $17\text{—}18\text{ cm.}$ hosszú, a mellső oldalán nyílt, hátsó vége ellenben $23\text{—}25\text{ cm.}$ hosszú kapillárisban folytatódik. Ez a kapilláris hátsó végével, buborékszámláló közbeiktatásával, a gázmosó toronnyal közlekedik és bővebb T csővel van ellátva, melyet egyik végén az égető cső elzárására szolgáló kaucsuk-

dugóval szerelünk fel, másik végén pedig kaucsukcsövet alkalmazunk, mely 1—2 cm. hosszán, a kapillárist is körül fogja, sőt azon túl is ér úgy, hogy a buborékszámolóval közvetlenül egybeköthető.

A **T** cső lefelé irányított toldalékcsovét kaucsukdugó segítségével calciumchloridos csővel kötjük össze, melyet hosszú kaucsukcsővel ugyancsak a szárítótornyhoz kapcsolunk. Ily módon a szárítótornyokból jövő gázáram egyrészt a buborékszámológón és a kapillárison át jut az égető csőbe. *Ez a gázolagtató áram.* Másrészt a calciumchloridos csövön át, közvetlenül juthat az égető csőbe. *Ez a tulajdonképpeni égető gázáram.* Mindkét gázáram erősségét az egybekötő kaucsukcsövekre helyezett szorítócsapokkal tetszőlegesen szabályozhatjuk, úgy hogy ez által az anyag elpárologatásának gyorsaságát az égetéstől függetlenül változtathatjuk.

A gázelosztó, a gázmosó közbeiktatása útján, a gazométerrel közlekedik. A gázmosó egyszerű szárítótorny, alsó szélesebb részében kénsavval, a szűkület feletti karcsubb felső részében pedig félig nátronmészszel és félig calciumchloriddal töltve. Az alsó része tubusos, melybe egyfuratú dugót erősítünk. A furatán át gázvezető cső ér a kénsav alá. E gázvezető-csövet kaucsukcső köti össze a gazométerrel.

A torony felső nyílását egyfuratú dugó zárja el. A furatba  alakú üvegcsövet illesztünk, melyet a villás elágazó csővel kötünk egybe.

Gazométerként **D e n n s t e d t** két, körülbelül 5 literes, alul tubusos palaczkot ajánl. A tubusokat egyfuratú dugókkal zárjuk el, melyeken át vékony csövecske vezet. E csövecskék külső végét erős falú s kb. 1 m. hosszú kaucsukcső köti össze. Az oxigént felvevő palaczk szájában egyfuratú dugó van, melyen át térdalakúan hajlított üvegcső közlekedik, külső végén erős falú szorítócsappal szabályozható kaucsukcsővel. E cső rövid üvegcsövecskén át a mosópalaczkkal áll összeköttetésben.

Az égető cső elejét összekötjük a Liebig-féle készülékhez hasonlóan a vizet és a széndioxidot elnyelő edényekkel. A víz elnyelésére itt is calciumchloridos **U** alakú csövet használunk, míg a széndioxid elnyelésére nátronmészszel töltött cső (l. a 9. és 10. sz. rajzot) szolgál.

A nátronmészszel töltött cső olyan **U** alakú csővel kapcsolatos, a melyet felerészben nátronmészszel, felerészben calciumchloriddal töltünk meg s célja, hogy egyrészt a széndioxid utolsó nyomait, másrészt pedig a széndioxid hatására keletkező s a nátronmészszel töltött csőből, a gázárammal átragadt vízgőzt visszatartsa. Ha ennek az **U** alakú csőnek súlyszaporodása több mint egy mg., ez azt jelzi, hogy az első csőben a nátronmész kimerült, a miért azt újra meg kell tölteni.

A biztosító **U** alakú csövet a kívülről bejutható nedvesség ellen még egy második calciumchloridos **U** csövecskével kapcsoljuk össze. Ez azonban rendszerint el is maradhat, mert az égetés tartama alatt az ellenkező irányban haladó gázáram természetesen meggátolja, hogy

kivülről nedvesség hatolhasson visszafelé a biztosító csőbe. Az égetés előtt és után pedig az elnyelő csöveket különben is el kell zárni.

Az elnyelő edények sorozatát, az elégetés tökéletességének ellenőrzésére szolgáló 1% palladiumchlorürrel töltött edény zárja be.

Az égetés végrehajtása.

A Dennstedt-féle eljárásnál is, az égetés megkezdése előtt, első teendő az égető csövet teljesen kiszárítani. Ez úgy történik, hogy az összes égőket meggyújtjuk és az égető csövön száraz oxigént hajtunk keresztül. A kiszárításra 20—30 perc szükséges. Ennek megtörténtével az égőket kioltjuk, s a csövet lehűtjük, gondoskodván róla, hogy a csövön keresztül gáz áramoljék a hűtés közben is. A cső kihülése után ráerősítjük a pontosan lemért elnyelő edényeket, azután megvizsgáljuk, a már leirt módon, (l. 14 sz. lapot) hogy a készülék zár-e. Ha a készülék rendben van, beállítjuk a gázáram sebességét.

Közepes illékonyosságú anyagoknál a belső, az úgynevezett elgázologtató áram úgy állítandó be, hogy a buborékszámológóban a kicsiny buborékokat még kényelmesen számlálhassuk, azaz percenként 2—6 cm³ haladjon át. E gázáram sebességén égetés közben nem változtatunk.

A külső, az elégetéshez használt áramot, úgy szabályozzuk, hogy a buborékokat a mosóedény kénsavában és a palladiumchlorüros edényben még éppen számlálhassuk, vagyis percenként kb. 80 cm³ haladjon át. Szükséghez képest e gázáram sebességét még fokozhatjuk.

A gázáram sebességét kétféleképpen szabályozhatjuk. Egyrészt a gazometert és a szárító tornyot összekötő kaucsukcsövön levő szorító-csappal, másrészt pedig az égéstermékeket elnyelő utolsó calciumchloridos cső csapjával olyképpen, hogy a szárító tornyon és az elnyelőcsöveken levő csapokat teljesen kinyitjuk, míg az utolsó calciumchloridos cső csapját a szükséghez képest többé, vagy kevésbé elzárjuk, míg a palladiumchlorür oldatán a gázáram kívánt sebességgel halad át.

A beállításnak ez a módja nem ajánlatos, mert a berendezésben levő túlnyomás a köszörült üveg dugókat könnyen kilökheti. A gázáram beállításával a kontaktanya és az ólomoxiddal töltött csónakok alatt a lángokat meggyújtjuk s akként szabályozzuk, hogy a platinaréteg, ismert módon vörösen izzék, míg a ként, halogéneket, és nitrogént elnyelő csónakok hőfoka 300—320 C° között ingadozzék.

Mihelyt a platina izzása megkezdődött, az égetőcsövet elzáró dugót meglazítjuk, a betétcsövet kihúzzuk s az anyaggal megtöltött csónakot a szűkületéig beletoljuk, mire azt gyorsan elzárjuk, figyelve különösen arra, hogy a hátsó kaucsukdugó az égető csövet megint jól elzárja.

A már előzőleg helyesen beállított gázáramot változtatlanul hagyjuk. Néhány perc elteltével megfigyeljük, vajjon az elégetés megkezdődött-e?

vajjon a cső elején harmat látható-e? s a platinaréteg izzik-e? Ha ezeket tapasztaljuk, egyelőre a rendszeren semmit sem változtatunk. Ha azonban ezeket nem látjuk, a platinaréteg alatt levő gázégőt kevésbé az elégetésre szánt anyag felé közelítjük. Ha az elégetés ily módon sem kezdődne meg, meggyújtjuk az elgázologtatást előidéző lángot is. Ha az anyag könnyen illanó, kezdetben kis lángot állítunk elő, s a betétcső mögé 5—6 cm-re helyezzük a nélkül, hogy föléje fedőt helyeznénk.

Kevésbé illanó anyagoknál már kezdetben is nagyobb lángot használhatunk és a csónakhoz is közelebb helyezhetjük. Ha az anyag nehezen illanó, a lángot közvetlenül a csónak mögé állítjuk, e helyen a fedőket is alkalmazzuk.

Ha az anyag nagyon könnyen illan, valamint gőztenziója nagy, (naphtalin) akkor az elgázologtató lángot sohasem szabad teljesen elvenni, mert különben könnyen megesik, hogy az anyag visszadesztillál a kapillárisba, honnan azután már nehezen, sőt néha alig lehet visszahajtani az égető csőbe.

Ily anyagoknál ajánlatos a csónak mögött, 5—10 cm távolságban, kis lángot állítani fel; az égő fölé tetőt nem kell helyezni, s az égetést lassan végezni. Általában az anyag párologtatási sebességét úgy kell szabályozni, hogy a betétcső nyílásánál az anyag gőze kicsiny, gyakran alig látható kis lánggal égjen, avagy a kontakt platina élénk izzásban maradjon. Ha a láng erősen megnagyobbodnék, avagy a kontakt platina izzása túl élénk volna, az elpárologtató égőt vissza kell tolni, esetleg kisebbre is kell állítani, de e mellett a gázologtató áramot is csökkenteni kell. A gázologtató láng helyes szabályozásán kívül arra is kell figyelnünk, hogy a készüléken átáramló gáz sebessége se ne csökkenjen, se túlélénkké ne váljék.

A készüléken átáramló gáz sebessége két helyen figyelhető meg, tudniillik a gázmosó kénsavtartóban és az égetést ellenőrző palladiumchlorürös edényben. Ha e két edényben a folyadékba érő üvegcsövek egyforma nyílásúak, az égetés előtt rajtuk áthaladó gázbuborékok száma is egyenlő. Mihelyt azonban az égetés folyamán az oxigén felhasználódik s ennek rovására víz és széndioxid keletkezik, az égető cső elején a palladiumchlorürön áthaladó gáz mennyisége csökken. A gázmosóban és a palladiumchlorürben áramló gáz különbségéből tehát az égetés gyorsaságára következtethetünk.

Minthogy e módszer szerint az anyag elégetését oxigénnel végezzük, ügyelnünk kell, hogy az oxigén égetés közben, állandóan *nagy fölöslegben legyen jelen*. Ezt úgy érhetjük el, hogy a párologtató gázáramot változtatlanul hagyván, az égetést végző oxigénáram sebességét úgy szabályozzuk, hogy az égetés folyamán a palladiumchlorür oldaton át távozó gáz sebessége állandóan egyenlő legyen (másodpercenként 2—3 buborék). Ilyenkor gyakran megtörténik, hogy a gázmosótorony kénsavában a gáz-átáramlás oly élénkké válik, hogy a buborékokat már alig tudjuk egy-

mástól megkülönböztetni. Ez azonban egyáltalán nem veszedelmes, mert a mosótoronyban a gáz még ily esetekben is teljesen megtisztul.

Ha az anyag a vázolt módon annyira elégett, hogy égő gőzök többé nem jelentkeznek, még az esetlegesen kiválott szén égetéséről kell gondoskodnunk. Ezt úgy érhetjük el, ha a belső gázáramot élénkítjük, ha szükséges a külsőt mérsékeljük és teljesen felcsavart égőket használunk, melyekre szintén hosszúkás rést helyezünk, az égető csövet pedig ott, hol a betétcső van, hátulról előre haladva, átizzítjuk, miközben esetleg még az elégető lángot is segítségül vesszük. Néhány percz elteltével a kiválott szén teljesen elég és az égetés is befejeződik. Erre a lángzókat előbb kisebbre állítjuk, majd teljesen kioltjuk, s a csövet oxigénáramban lehűtjük. Mihelyt az elnyelő edényeket eltávolítottuk, az égető csövet azonnal calciumchloridos csővel dugaszoljuk be, hogy bele a környezetből nedvesség ne hatolhasson. Így eljárva újabb elégetéskor nem szükséges, hogy a csövet előbb kiszárítsuk.

Ez égető cső elejére helyezett ólomperoxid, nitrogénben gazdag anyagoknál rendszerint két elégetéshez elégséges. Ha az anyagban kén és halogén egyidejűleg volna jelen és nem nagy mennyiségben: akkor egy töltés, két elégetéshez rendszerint elegendő.

Könnyen illanó anyagokat a Liebig-féle eljáráshoz hasonlóan, üveg-golyócskában lemérve, teszszük az égető csőbe. Azonkívül az égető csőben a csónak és a kontaktanyag közti űrt nehezen olvadó üvegyapottal, vagy likacsos kvarcczal töltjük ki, mi által elkerüljük, hogy itt robbanó gázelegy keletkezhessek, mely a cső izzórészében meggyúlva, kisebb robbanásokat okozhat, s vagy az elnyelő edényeket lökhetik ki, vagy a a csónakot a cső izzó részébe lódíthatja, hol a párolgás élénkebbé válván, az elégés tökéletlen lesz. Az oxigénáramot már a golyócska behelyezése előtt helyesen kell szabályozni, úgy, hogy az anyagnak a csőbe helyezése után csupán csak arra kelljen figyelni, hogy vajjon bizonyos idő elteltével a párolgás megindult-e? vagy pedig a párolgató lánggal kell elősegíteni?

Carasco-Taylor módszere.

A Dennstedt-féle platina kontaktos módszerhez hasonló Carasco-Taylor eljárása is, azzal a különbséggel, hogy az ő eljárásánál a kontaktplatinát elektromos áram hevíti.

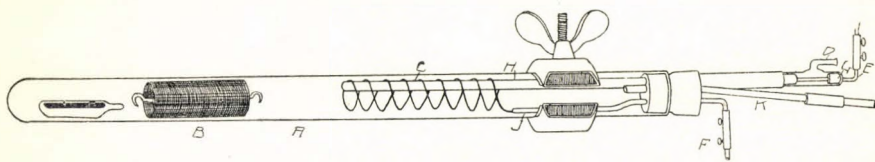
A Carasco-Taylor-féle berendezés a 17. számú rajzon látható. Égető csőként vékony, de nehezen olvadó üvegből készült 300 mm. hosszú és 15 mm. széles kémcső szolgál. Ennek nyílásába kaucsukdugó illik, a melyen át „C” porcelláncső (hossza 250 mm. átmérője 6 mm.), továbbá az elnyelő edényekkel összeköttetésben álló „k” üvegcső valamint a „P” platinadrót vezet.

A porcelláncső külső vége vastag falú kaucsuktömlő közbeiktatásával, a gazométerrel kapcsolatos s a készüléken keresztül áramló oxigén bevezetésére szolgál. Az üvegcsövet kaucsukdugó zárja, melyben „D” toldalékcső van.

A kaucsukdugón vastag platinadrót „E” hatol át, mely a porcelláncső „H” pontjáig ér, hol vékony platinadróttal van összekötve. E vékony platinadrót a porcelláncső belsejében, a cső végéhez vezet a külsején mint spirális a „T” pontig fut vissza, hol ismét vastagabb platina-dróthoz „F” kapcsolódik.

Az elégetéshez szükséges oxigén a berendezésen, nevezetesen a „D” toldalékcsővön át jut a készülékbe, hol elsőbben is a porcelláncsőben levő vékony, izzó drót mellett kell elhaladnia, miáltal már melegen jut a csőbe, az elégetés helyéhez. A porcelláncső és az elemzésre szánt anyagot felvevő csónak közzé 60 mm. hosszú, réz-szita szövetből készült csévét helyezzük.

A berendezés kiegészítő része, a réssel ellátott gázégők, az égető csövet tartó állvány, az elnyelő edények, valamint a platinaspirális



17. rajz.

hőfokát szabályozó ellenállás és a csövet védő \wedge alakú cserepek. A gázégők közül egyik a réz-spirális hevítésre, másik az elemzendő anyag elgázolgotatására való. Az égetés végrehajtása nagyjában azonos azzal, a melyet a D e n n s t e d t-féle módszernél ismerttettem.

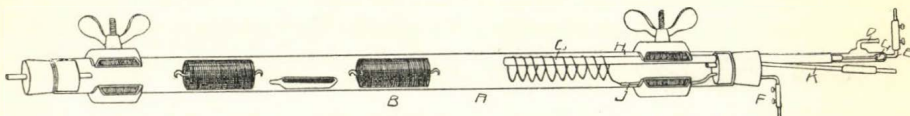
Az első feladat itt is az égető cső kiszárítása. Ha a készüléket összeállítottuk, meggyújtjuk a gázégőket és a készüléken száraz levegőt hajtunk keresztül. Ha a szárítás megtörtént, a készüléket lehűtjük, a csövet záró kaucsukdugót eltávolítjuk s az elégetésre lemerített anyagot a csónakkal, valamint az ezt követő rézspirálissal a csőbe toljuk, az égető csövet kaucsukdugóval gyorsan elzárjuk s a „k” csövecskét az elnyelő edényekkel, a „p” csövecskét pedig az oxigénes gazométerrel kapcsoljuk egybe, azután a készüléken lassú áramban oxigént hajtunk át, miközben az elektromos áramot reosztát közbeiktatásával zárjuk. Az áram erőssége kezdetben 1 ampère, melyet 1—2—3 percenkint 0.2 ampèrral addig fokozunk, míg a drót vörösen izzó lesz, a mi körülbelül 3—4 ampèrenél következik be. E közben a rézspirális alá résfeltétes gázégőt állítunk, melynek lángját fokozatosan addig növeljük, míg a láng az égető csövet körülnyaldossa, s a rézcséve gyöngye vörös izzásig hevül.

Ha ez bekövetkezett, és a platinadrót is vörösen izzik, kezdjük az anyagot is óvatosan hevíteni s a 14—16-ik oldalon tárgyaltak szerint végezzük elégetését.

A már ismertetett berendezéseken kívül, még olyan is használatos, melynél a kémcsőszerű égető csövet a rendes elégetésnél használatos, két végén nyitott, vízszintes vascsatornában, vagy vas állványban nyugvó cső helyettesíti. (L. a 18. sz. rajzot.)

Az égető cső elejét záró dugó a már ismertetett hevítő, gáz be- és elvezető részekkel függ össze, míg a végét elzáró kaucsukdugóban gázvezető cső van, miáltal a készüléken a Dennstedt-féléhez hasonlóan, kétféle, egymástól teljesen független gázáramot vezethetünk át; tudniillik azt, mely az elégetést végzi és a cső elején levő dugóba erősített porcelláncsővön jut az égető csőbe és azt, a mely az anyagot párologtatja s az égető cső végén levő dugón át jut a készülékbe.

E berendezésnél lehetővé válik, hogy az elemzésre szánt anyagot a hátulsó dugó kivételével tegyük az égető csőbe, miközben az égető cső elejét záró dugó változatlanul marad. Egyéb részleteiben a készülék



18. rajz.

berendezése azonos azzal, a melyet az előző oldalon ismertettem, és az égetés itt is úgy történik, mint a Dennstedt-féle módszernél.

A szén mennyiségi meghatározása nedves úton.

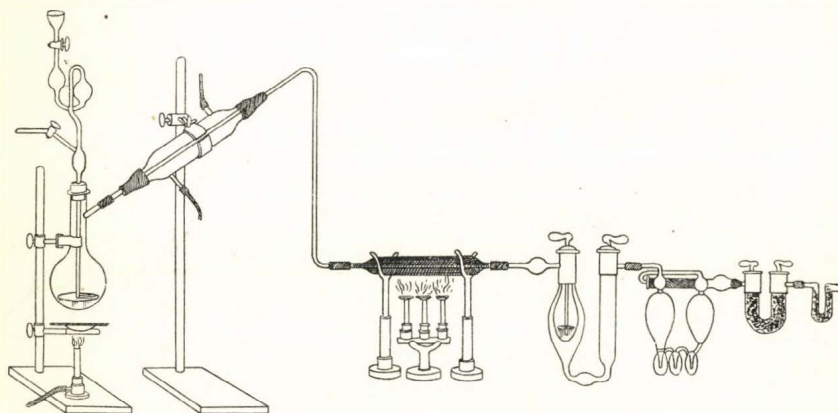
A Messinger-féle módszer.

Nem túlságosan könnyen illó vagy száladó vegyületek széntartalmának meghatározására Messinger módszerét is fölhasználhatjuk.

A módszer kivitele a következő: az elemzendő anyagot 24 mm. hosszú és 11 mm. széles csőbe pontosan belemérjük, melyet csővestől egy 200 cm³ űrtartalmú, 6—8 g. chrómsavat tartalmazó lombikba oly módon helyezünk el, hogy az anyag a chrómsavval ne érintkezzék. A lombikot tölcserrel ellátott kaucsukdugóval zárjuk el és a ferdén álló hűtővel kapcsoljuk össze, melyet előzőleg rézoxiddal megtöltött és erősen vörös izzó égetőcsővel kötöttünk össze. Az elnyelető edényeket ekkor a rézoxiddal megtöltött cső végére erősítjük. E csövek közül az elsőt, a vízgőzök visszatartására calciumchloriddal töltjük meg, míg a két utána következő U-alakú cső a keletkezett szénsav fölfogására szolgál. (Lásd a 19. sz. rajzot.)

Ha a készüléket így összeállítottuk, a tölcséren át 50 cm³ tömény kénsavat folytatunk a chrómsavra s az egész művelet alatt lassú áramban, széndioxidtól mentes levegőt hajtunk át a készüléken. Ekkor a szerves anyag roncsolására szolgáló lombiktól kb. 1 cm.-nyi mélyen elhelyezett ázbesztlapot enyhén megmelegítjük, úgy hogy a lombikot csupán a sugárzó hő érje s a hőmérséklet legfőlebb annyira emelkedjék, hogy a chrómsav feloldódjék és a kénsav feketés színt öltön fel. Ezután, a szerves anyag bomlása megkezdődvén, a lángot egy időre eltávolítjuk. Mintegy 20 percz mulva a hevítést az előbbi módon újból megkezdjük; erősebb hevítésre csupán a művelet végén van szükség kb. 2½ órai hevítés után, mikor is az ázbesztányérral a roncsoló lombikot megközelíthetjük.

Ez az eljárás kb. 3 órát igényel; közben azonban bármely más munkát is végezhetünk, mert a műveletre felügyelni nem szükséges. A módszer ellen csupán csak az a kifogás tehető, hogy ily módon csak a szenet határozhatjuk meg.



19. rajz.

A nitrogén mennyiségi meghatározása.

A nitrogén mennyiségének meghatározására 4-féle módszert használnak, úgymint: a Dumas-félét, a Dennstedt-félét, a Kjeldahl-félét és végül a Will-Varentrapp-félét.

Az első kettőnél a nitrogént felszabadítva, gazometriás módszer szerint mérjük; a két utóbbinál ammoniává változtatjuk és titrimetriás eljárás szerint határozzuk meg.

I. Dumas módszere.

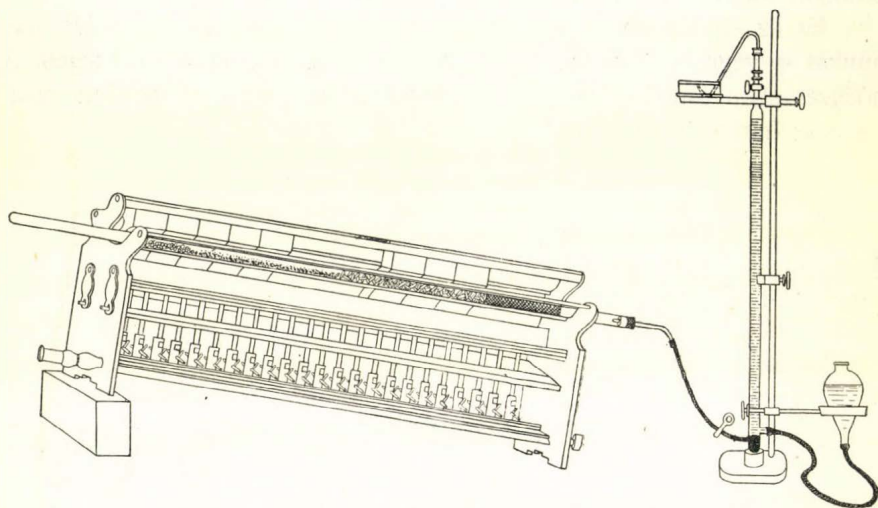
A Dumas-féle módszer azon alapszik, hogy a rézoxiddal kevert nitrogéntartalmú, szerves anyagok elégetésekor a széndioxid és a víz

mellett még szabad nitrogén is keletkezik, mely alkalmas módon összegyűjthető és térfogata megmérhető.

E vizsgálathoz szükséges részek a következők:

1. *Égető cső* káliüvegéből, melynek egyik végét beforrasztjuk, másik végét gömbölyűen leolvasztjuk. A hossza a kályha hosszához igazodik.
2. *Gázvezető cső*, tompaszögben hajlítva (l. a 20. sz. rajzot).
3. *Azotométer* a keletkező nitrogén összegyűjtésére.

Az azotométer különféle módosítása közül legczélszerűbb a Gattermann-Schiff-féle módosítás (l. a 21. sz. rajzot). A 60 cm. hosszú s 2 cm. átmérőjű függélyesen álló üvegcső alsó részén kétoldalt szárral, felső része csappal és függélyesen álló, hajszálvékony gázvezetőcsővel van ellátva.



20. rajz.

Míg az égető csővel és a lúgtartóval szorító csappal ellátott gummicsővel közlekedik. Szükséges továbbá egy

4. *réztölcsér*, a mely az égető csőbe illjék.
5. *Egy mérőüvegecske*, mely az anyag s a vele összekeverendő rézoxidpor lemérésére való.

A vegyszerek a) *finomabb* és b) *szemecskés rézoxid*, melyeket használatuk előtt nikkel- vagy réztégelyben jól ki kell izzítani, hogy esetleges nitrogéntartalmukat elveszítsék;

c) két darab 10—10 cm. hosszú *rézspirális*, melyeket minden elemzés előtt redukálunk;

d) *nátriumhydrocarbonat*, az égetésnél szükséges szén-sav fejlesztésére;

e) 30%-os *káli-lúg* és higany, az azotométer megtöltésére.

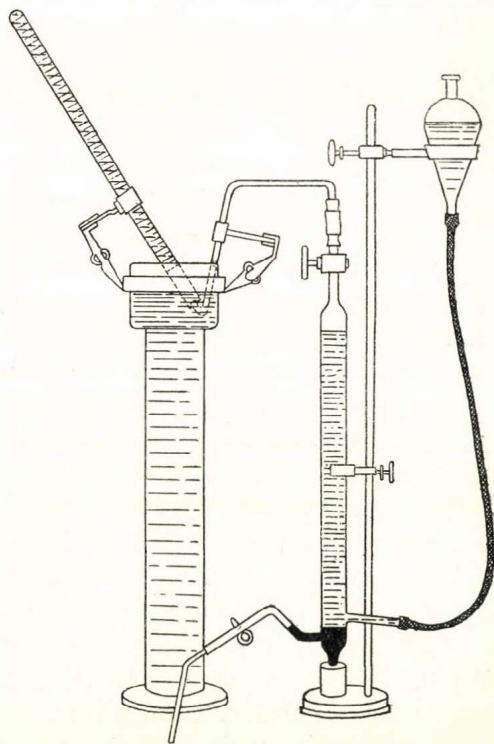
Az elégetés végrehajtása.

Az égető csövet, az elégetés megkezdése előtt, vízzel alaposan ki-mossuk, azután alkohollal és éterrel kiöblítjük, majd jól kiszárítjuk,* hogy a cső megtöltésekor az anyag részecskéi a falához ne tapadhassanak.

Ezután az égető csövet megtöltjük. Legfelülre kb. 15 cm. nátriumhydrocarbonat réteget töltünk. Erre ázbeszt-gyapotból készített laza dugót helyezünk, melyet csípőbe fogva, lángban kiizzítottunk; a nátriumhydrocarbonatig elég hosszú üvegrúddal toljuk le, vigyázva hogy a nátriumhydrocarbonatot túlságosan

ne szorítsuk össze. E dugónak célja egyrészt az, hogy a nátriumhydrocarbonatot a cső többi részétől elkülönítse, másrészt az, hogy a széndioxid fejlesztésekor keletkezett vizet, legalább részben, visszatartsa. Az ázbeszt-dugóra következik kb. tenyérnyi széles rétegben szemecskés rézoxid, majd a csövet függőlegesen állványba erősítjük, a réztölcsért nyílásába helyezzük, s rajta át elsőbben is kb. 3 cm. hosszú rézoxidport öntünk a csőbe. Ezek után a mérő üvegcsében 0.2—0.3 g. anyagot 5—10-szer annyi finom porrá dörzsölt rézoxidporral elegyítjük és bedugaszolva, addig rázogattjuk, míg az anyag teljesen egyenletesen szétoszlott. Ezután a keveréket a tölsé-

ren át a csőbe öntjük és a mérőüvegcsét rézoxidporral 3—4-szer kiöblítjük, az öblögetőt szintén a csőbe töltjük. A tölsérhez, avagy a cső



21. rajz.

* A kiszárítást legcélszerűbben úgy végezzük, hogy a csövet vízszintesen állványba fogjuk, a csőnél hosszabb, leolvasztott végű üvegcsövet tolunk bele, ezt víz-sugár szivattyúval kötjük össze, s miközben a szivattyúval levegőt szívunk ki belőle, Bunsen-féle lámpa lángjával óvatosan hevítjük.

A cső eltolásával mindenkor ama csőrészből távolítható el a falaihoz tapadó folyadék, a melyet hevítettünk.

falához tapadt anyagrészeket kopogtatással, vagy rézoxidpor utánna öntögetésével juttatjuk a csőbe.

Ekkor az égető csőbe annyi szemecskés rézoxidot öntünk, hogy még 25 cm. hosszúságú rész maradjon üresen. Ebbe behelyezzük a két rézspirálst és a cső fennmaradó ürét kiizzított ázbesztszál-dugóval töltjük ki, hogy az az elégetésnél keletkező vizet felszívja. Különben könnyen megtörténik, hogy az égető cső a benne felgyűlt víz következtében megreped.

Ha a csövet megtöltöttük, az asztallaphoz kopogtatjuk, hogy benne csatornát állítsunk elő, melyen az égéstermékek könnyebben elillanhatnak.

Az égető cső nyitott végét egyfuratú kaucsukdugóval zárjuk el, melybe czélszerűen hajlított gázvezetőcsövet illesztünk.

Ha ezzel is elkészültünk, az azotométert 30%-os káliumhydroxid-oldattal töltjük meg, míg az alsó részébe annyi higanyt teszünk, hogy az a felső toldalék csőhöz közel érjen.

A készülék megtöltésekor a csapot kinyitjuk és a körte fel- és aláállítása útján a káliumhydroxidot a körtéből a gázgyűjtő csőbe juttatjuk.

A káliumhydroxid a csövet teljesen töltse meg, a körtét pedig annyira, hogy az oldat a körte legmélyebb helyzetében belőle ki ne csurogjon. Ha ezzel is megvagyunk, az égetőcsövet az égető kemenczébe helyezzük, figyelve arra, hogy a dugós vége a kályhából néhány cm.-re kiérjen. Majd a gázvezetőt az azotométerrel egybekapcsoljuk és az égetőcsövet a nátriumhydrocarbonat alatt kezdjük hevíteni, hogy a fejlődő széndioxid a készülékből a levegőt kiszorítsa. A széndioxidfejlesztést addig folytatjuk (kb. egy negyedóraig) míg a gázbuborékokat, a gázgyűjtő csőben levő oldat teljesen elnyeli. Ha ez bekövetkezett, az azotométer csapját kinyitjuk, a káliumhydroxidoldatot tartó edényt felemelve, a benne levő gázelegyet a gázvezetőcsövön keresztül kiszorítjuk s a gázgyűjtő csövön át káliumhydroxidoldattal teljesen megtöltjük és a káliumhydroxidot tartó edényt ismét a legmélyebb helyzetbe állítjuk.

Ezután a széndioxid fejlődését a láng csökkentésével mérsékeljük s megkezdjük az anyag elégetését a már ismertetett módon (l. a 15 sz. lapot). Nemsokára a gyűjtőcsőben gázbuborékok szállanak föl, melyeket a káliumhydroxidoldat nem nyel el. Ez a gáz az eléggő vegyületből fejlődött nitrogén.

Ha a nitrogén mennyisége a gyűjtőcsőben akkor a mikor az égető cső vörösen izzó, 10 percz alatt szemmel láthatólag többé nem szaporodik, ez azt jelenti, hogy az anyag teljesen elégett. Ekkor a nátriumhydrocarbonat alatt ismét növeljük a lángot és erősebb széndioxidáramot létesítve, az égetést még vagy 10 perczig folytatjuk, azután az azotométer és az égetőcső közti szorítócsapot elzárjuk és az égetést megszakítjuk, az égetőcsövet pedig az azotométertől elválasztjuk. A gáztartó csőben összegyűlt nitrogént még egy óráig állani hagyjuk, hogy

a széndioxidot az elnyelő folyadék elnyelje, a felső gázvezetőn levő csapot megnyitjuk, a káliumhydroxidos edényt a legmagasabb helyzetbe emeljük és a nitrogént a gázgyűjtő csőből a gázmérő csőbe szorítjuk át.

Ha ezt elvégeztük, a mérőcsövet a víz alá süllyesztve, egy óráig állni hagyjuk, hogy a gáz a környezet hőfokát fölvegye; ezután a csövet a vízből oly magasságig emeljük ki, hogy a nyomás a cső belső részében a külső légnyomással egyenlővé váljék. Ezt akkor érzük el, ha a mérőcsőben lévő víz szintája, a külső hűtő víz szintájával egyezik. E helyzetben azután néhány percznyi állás után a gázmérő csővön leolvassuk a nitrogén cm^3 -nek számát v -t, megmérjük a víz hőfokát t -t, leolvassuk a barométer állását p -t, s az ennek megfelelő vízgőztenziót „ f ”-t valamely táblázatból* kikeressük s ez adatokból a nitrogén mennyiségét az

$$N = \frac{v \cdot (p - f) \cdot 0,12511}{s \cdot 760 (1 + 0,00367 \cdot t)}$$

egyenlet alapján számítjuk ki. Erre a célra felhasználhatjuk a 32—33. sz. oldalakon levő táblázatokat is.

Ha az elégetést befejeztük, az égető csövet lassan lehűtjük, tartalmát porcellán mozsárba öntjük, szétnyomkodjuk, azután átszítáljuk, hogy a porszerű részt a szemecskéktől elkülönítsük. Azután mindkét részt csészében kiizzítjuk, hogy a következő égetésben azonnal felhasználhassuk. A rézspirálisokat is azonnal redukáljuk, míg az égető csövet, ha többel rendelkezünk, később is kitisztogathatjuk.

Az elégetés időtartalma 2—2½ óra. Ezt az időt megrövidíteni nem célszerű, mert túl gyors égetéskor a nitrogén, nitrogénoxiddal lehet elegyedve, mi által térfogata nagyobbá válik.

Ha tehát túl magas nitrogéntartalmat találtunk volna, a nitrogént nitrogénoxidra kell megvizsgálni. E végett az azotométer gázvezető csőve fölé száraz kémcsövet borítunk, s a káliumhydroxidos oldat tartóját magasra emelve, a csapot kinyitva, a nitrogénből egy részt kiszorítunk. Ha a kémcsőben levő levegő barnás színt ölt, nitrogénoxid jelenlétére következtethetünk, mi egyúttal a nitrogéntöbbletnek is okát adja.

Ilyen esetben az elégetést fokozott figyelemmel kell megismételni.

A káliumhydroxidoldatot legfeljebb kétszer használjuk; mikor az anyagot rézoxiddal keverve az égető csőbe juttatjuk, kerüljük a szőr-ecsetet, vagy a tollseprőt, nehogy az abból esetleg kihulló szőrszálak, vagy tollpihék nitrogéntartalma hibás eredményeket okozzon. Sokkal célszerűbb üvegszálakból készült ecseteket használni.

Oly anyagoknál, a melyek már a felettük átáramló széndioxid és vízgőz hatására bomlanak, ajánlatos a gázt külön csőben fejleszteni, s lehűtve és megszáritva juttatni az égető csőbe. E célra a 22. számú

* Landolt-Börnstein: Physikalisch-Chemische Tabellen.

Egy köbczentimeter nitrogén súlya milligrammokban különböző barometerállás alatt és hőfokon.¹

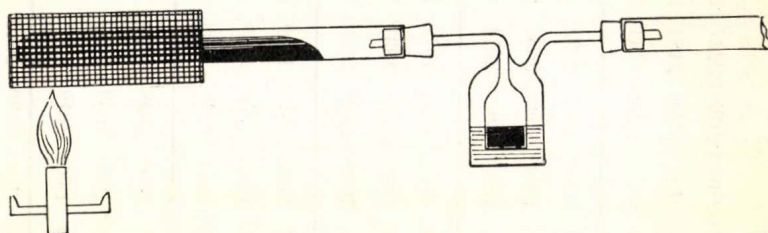
T	700	702	704	706	708	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738
10 ⁰	1·1115	1·1147	1·1179	1·1211	1·1242	1·1274	1·1306	1·1338	1·1369	1·1401	1·1433	1·1465	1·1496	1·1528	1·1560	1·1592	1·1624	1·1655	1·1687	1·1719
11	1076	1108	1139	1171	1203	1235	1266	1298	1330	1362	1393	1424	1456	1488	1519	1551	1583	1615	1646	1677
12	1037	1069	1100	1132	1164	1195	1226	1258	1290	1321	1353	1384	1416	1447	1479	1510	1542	1573	1605	1636
13	0999	1030	1061	1093	1124	1156	1187	1219	1250	1281	1313	1344	1376	1407	1438	1470	1501	1533	1564	1596
14	0960	0991	1023	1054	1085	1117	1148	1179	1211	1242	1273	1305	1336	1367	1399	1430	1461	1492	1524	1555
15	0922	0953	0984	1016	1047	1078	1109	1140	1172	1203	1234	1265	1297	1328	1359	1390	1421	1453	1484	1515
16	0884	0915	0946	0977	1009	1040	1071	1102	1133	1164	1195	1226	1257	1288	1319	1350	1381	1412	1443	1475
17	0847	0878	0909	0940	0791	1002	1033	1064	1094	1125	1156	1187	1218	1249	1280	1311	1342	1373	1404	1435
18	0809	0840	0871	0902	0933	0964	0995	1026	1056	1087	1118	1149	1180	1211	1242	1272	1303	1334	1365	1396
19	0772	0803	0834	0864	0895	0926	0957	0988	1018	1049	1080	1111	1141	1172	1203	1234	1265	1295	1326	1357
20	0735	0766	0797	0827	0858	0889	0919	0950	0981	1011	1042	1073	1103	1134	1165	1195	1226	1257	1286	1318
21	0699	0729	0760	0790	0821	0852	0882	0913	0943	0974	1004	1035	1066	1096	1127	1157	1188	1218	1249	1280
22	0662	0693	0723	0754	0784	0815	0845	0875	0906	0937	0967	0998	1028	1058	1089	1119	1150	1180	1211	1241
23	0626	0657	0687	0717	0748	0778	0808	0839	0869	0900	0930	0960	0991	1021	1051	1082	1112	1142	1173	1203
24	0590	0621	0651	0681	0712	0742	0772	0802	0833	0863	0893	0923	0954	0984	1004	1044	1075	1105	1135	1165
25	0555	0585	0615	0645	0676	0706	0736	0766	0796	0826	0856	0887	0917	0947	0977	1007	1037	1068	1098	1128

T	740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	772	774	776	778
10 ⁰	1·1751	1·1782	1·1814	1·1846	1·1878	1·1909	1·1941	1·1973	1·2005	1·2036	1·2068	1·2100	1·2132	1·2163	1·2195	1·2227	1·2259	1·2290	1·2322	1·2354
11	1709	1741	1772	1804	1836	1868	1899	1931	1963	1995	2025	2057	2089	2121	2152	2184	2216	2248	2279	2311
12	1668	1699	1731	1763	1794	1826	1857	1889	1920	1952	1983	2015	2046	2078	2109	2141	2172	2204	2236	2267
13	1627	1658	1690	1721	1753	1784	1816	1847	1878	1910	1941	1973	2004	2036	2067	2098	2130	2161	2193	2224
14	1586	1618	1649	1680	1712	1743	1774	1806	1837	1868	1900	1931	1962	1994	2025	2056	2087	2119	2150	2181
15	1546	1577	1609	1640	1671	1702	1733	1765	1796	1827	1858	1889	1921	1952	1983	2014	2045	2077	2108	2139
16	1506	1537	1568	1599	1630	1661	1692	1723	1754	1785	1817	1848	1879	1910	1941	1972	2003	2034	2065	2096
17	1466	1497	1528	1559	1590	1621	1652	1683	1714	1745	1776	1807	1838	1869	1900	1931	1962	1993	2024	2055
18	1427	1458	1489	1520	1550	1581	1612	1643	1674	1705	1736	1767	1798	1828	1859	1890	1921	1952	1983	2014
19	1388	1418	1449	1480	1511	1542	1572	1603	1634	1665	1695	1726	1757	1788	1819	1849	1880	1911	1942	1972
20	1349	1379	1410	1441	1471	1502	1533	1563	1594	1625	1655	1686	1717	1747	1778	1809	1839	1870	1901	1932
21	1310	1341	1371	1402	1432	1463	1494	1524	1555	1585	1616	1646	1677	1707	1738	1769	1799	1830	1860	1891
22	1272	1302	1333	1363	1394	1424	1459	1485	1515	1546	1576	1607	1637	1668	1698	1729	1759	1790	1820	1851
23	1234	1264	1294	1325	1355	1385	1416	1446	1476	1507	1537	1568	1598	1628	1659	1689	1719	1750	1780	1810
24	1196	1226	1256	1286	1317	1347	1377	1407	1438	1468	1498	1528	1559	1589	1619	1650	1680	1710	1740	1771
25	1158	1188	1218	1248	1279	1309	1339	1369	1399	1429	1460	1490	1520	1550	1580	1610	1641	1671	1701	1731

¹ E számítás a Rayleigh és Ramsay kísérleteivel megállapított nedves nitrogén súlyán ($1 \text{ cm}^3 = 0.0012511 \text{ g. } 0 \text{ C}^0$ és 760 mm. nyomás) alapul.

rajzon feltüntetett készülék szolgálhat, mely nátriumhydrocarbonáttal töltött rövidebb (mintegy 25 cm. hosszú) dróthálóval burkolt égető csőből, s kénsavval töltött **W** mosópalaczkából áll. Ez utóbbi egyrészt a szódával töltött gázfejlesztővel, másrészt az égetőcsővel közlekedik.

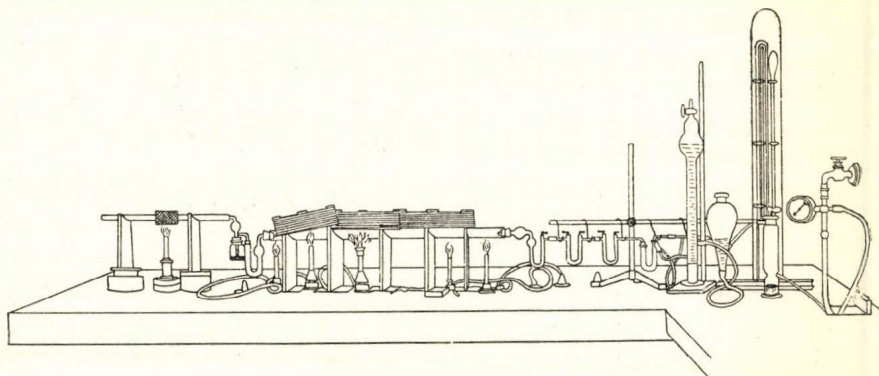
Az égető cső megtöltése az előzőekben ismertetett módon történik, csak a nátriumhydrocarbonát marad el. Az elégetés is az előzőekben már ismertetett módon történik.



22. rajz.

II. Dennstedt módszere.

Ennél az eljárásnál a nitrogéntartalmú szerves anyagot oxigén-áramban égetjük el, kontakt-platina jelenlétében. Az égésterméként keletkező nitrogéndioxidot és szabad nitrogént alkalmas módon összegyűjtjük és térfogatát megállapítjuk.



23. rajz.

E módszerrel nem csupán a nitrogén, hanem a szén, a hidrogén, a kén, a halogének is meghatározhatók, így hát főként oly esetekben alkalmazzuk, mikor kevés anyaggal rendelkezünk.

Az eljárásnál használatos készüléket a 23. rajz értékíti. Részei az oxigént fejlesztő berendezés, a mely egy a rendesnél szélesebb, mintegy 20—25 cm. hosszú, kívülről rézszítával burkolt, nehezen olvadó üvegcső,

benne az oxigén fejlesztésére körülbelül 80 g. tiszta, száraz kaliumpermanganát. E cső és az égető cső közé tömény kénsavval töltött mosópalaczkot nátronmészszel meg calciumchloriddal töltött elnyelő csöveket iktatunk.

Ezt követi az égető cső, a kontakt-platinával, s ez előtt a fémes ezüstöt és ólomperoxidot tartalmazó elnyelő csónakokkal.

A cső eleje a vizet és a széndioxidot elnyelő csövekkel van összekötve, melyeket a beszívargó nedvesség távoltartására még egy calciumchloriddal töltött U alakú cső is követ. Az U alakú cső előtt a gázvezető cső két részre oszlik; egyik ág a lúgos pyrogallollal töltött Schiff-féle azotométerrel közlekedik, a másik pedig barométer közbeiktatásával, a vízsugárszivattyúval kapcsolatos.

Az elégetés végrehajtása.

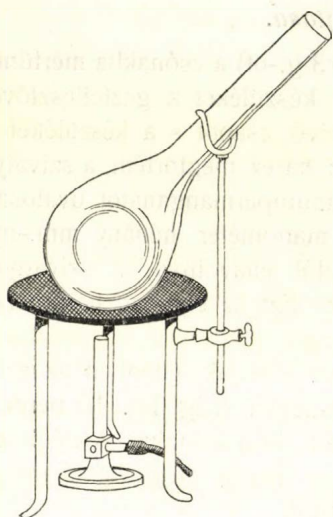
Miután az elemzendő anyagból (0.2—0.3 g.-ot) a csónakba mértünk, a csónakot az égető csőbe helyeztük, s a készüléket a gázfejlesztővel egybekötöttük, elzárjuk az azotométerhez vivő csapot s a készüléket a vízsugárszivattyúval teljesen kiszivattyúzzuk; ha ez megtörtént, a szivattyúhoz vezető csapot zárjuk el, azután a káliumpermanganátot óvatosan hevítve, addig fejlesztünk oxigént, míg a manométer néhány mm.-nyi túlnyomást jelez. Ekkor a lángot a cső alól eltávolítva, a szivattyút megnyitjuk s a csövet ismét kiszivattyúzzuk. Ezt az eljárást háromszor ismételjük meg.

Ha ezután a szivattyúhoz vezető csapot elzárjuk, ellenben az azotométerrel közlekedőt megnyitjuk és a készüléken még kb. 10 percig oxigént hajtunk keresztül, azt a gyakorlati kívánalmakat kielégítően mentesítjük nitrogéntől. Most áttérhetünk az anyag elégetésére, melyre a 22. sz. oldalakon tárgyaltak szerint végezzük.

Ha az anyag a csónakból teljesen eltűnt, s az azotométerben levő gáz 10 percen belül a térfogatát nem növeli, a mi az égetés befejezésének a jele, akkor a Dumas-féle eljáráshoz hasonlóan, 10 percig fokozott mértékben bocsátunk a készüléken át oxigént, majd az azotométert az elnyelő edényektől elválasztva, a benne levő gázt az oxigén teljes elnyelése céljából, lúgos pyrogalloldattal töltött, Hempel-féle, golyós elnyelő pipettába szorítjuk át, melyben jól összerázzuk. Minthogy a pyrogallussav oxidációja következtében szénmonoxid keletkezik, a gázt még ammoniás cuprochloridoldattal megtöltött, elnyelő pipettán is át-hajtjuk s csak innen szorítjuk a mérőbürettába, a hol a térfogatát elegendő lehülés után leolvassuk.

A bürettában leolvasott gáztérfogat nem a vegyületben foglalt összes nitrogén térfogata, mert a nitrogén kis része az ezüsttel és ólomperoxiddal megtöltött elnyelő csónakokban marad vissza.

Ha a szén, hidrogén és esetleg oxigén mellett csak nitrogén volt a vegyületben, a csónakok súlyszaporulatából a nitrogén mennyiségét közvetlenül is kiszámíthatjuk. Ekkor az ezüstcsónak súlyszaporulata a salétromsavgyök (NO_3), az ólomperoxidé pedig a salétromos savgyök mennyiségével egyenlő (NO_2). Ha az ezüstcsónakot elég magas hőfokra hevítettük, súlya alig szaporodik, tehát ilyenkor lemérésük mellőzhető. Ha azonban a vizsgálandó anyagban halogén és kén is lett volna, ezek mennyiségét a megmért elnyelető csónakokból előbb kioldás útján külön-külön meg kell határoznunk. Ha az így talált halogén mennyiségét s az ezüstcsónakokban talált ként mint kénsavgyököket (SO_4) s az ólomperoxidban talált ként mint kénessavgyököket (SO_3) az ezüst, illetőleg ólomperoxidos csónak súlyából levonjuk, akkor a fennmaradó súlyszaporulatot az ezüsttel töltött csónakban salétromsavgyökként (NO_3), az ólomperoxidos csónakban pedig salétromossavgyökként (NO_2) vesszük számításba.



24. rajz.

III. A Kjeldahl-féle nitrogénmeghatározás.

A Kjeldahl-féle nitrogénmeghatározás azon alapszik, hogy a szerves anyagokban levő nitrogén, tömény kénsav és erősen oxidáló anyagok hatására ammoniumsulfáttá alakul, melyből az ammoniát főlő nátriumhydroxiddal felszabadítjuk, forralással átdestilláljuk s mennyiségét a párladékban titrálással határozzuk meg.

Szükséges eszközök:

1. A *roncsoló*,
2. a *destilláló* készülék.

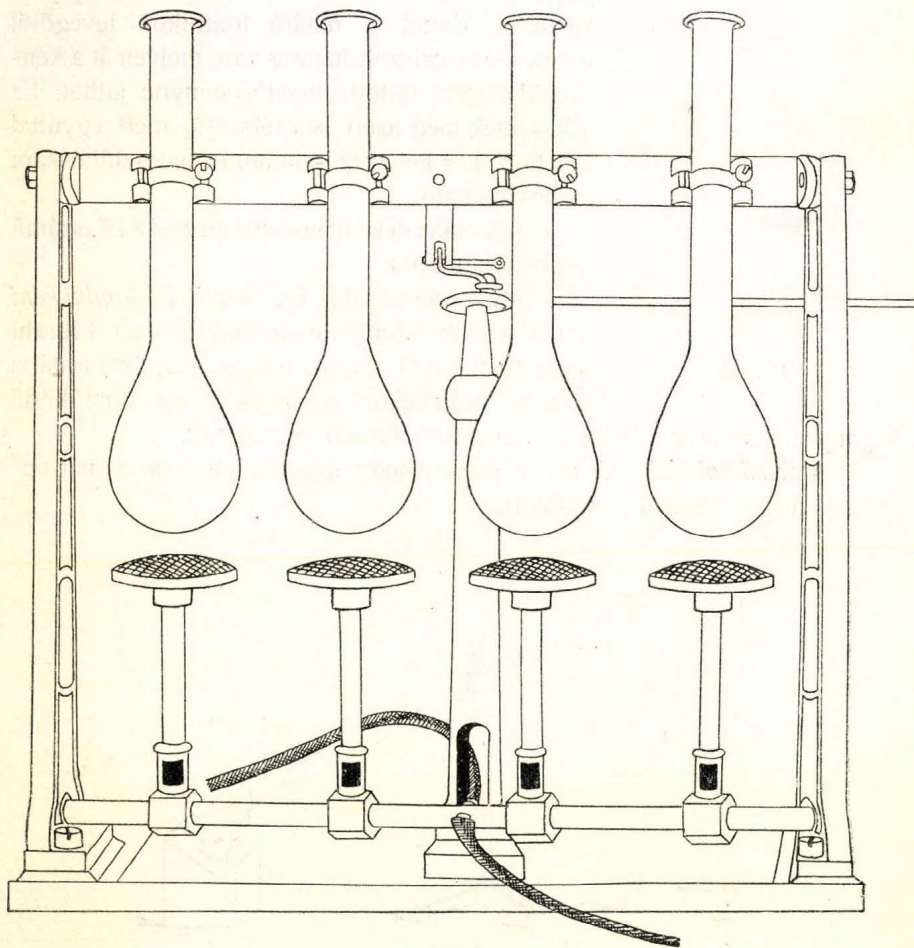
Vegyszerek közül:

1. tömény, nitrogénvegyületektől mentes kénsav,
 2. 33% " " nátriumhydroxidoldat,
 3. 10% " " káliumsulfid,
 4. $\frac{1}{10}$ normális kénsav,
 5. $\frac{1}{10}$ " savmérő oldat,
- továbbá
6. kristályos rézsulfát,
 7. káliumsulfát,
 8. higany, vagy higanyoxid,
 9. fosforpentoxid,
 10. zsírkőpor, vagy szemecskézett zink,

11. valamely jelzőoldat pl.

a) methylorange, b) kongóvörös, esetleg c) lakmusz-tinktúra, vagy d) lackmoid.

Roncsoló edényül, körteszerű, hosszú nyakú s 500—750 cm³-es, jénai üvegből való lombik alkalmas, melyet jól szellőző fülkében, három-lábon, dróthálóra vagy homokfürdőbe ferdén állítunk fel. Hevítésére kürtővel ellátott, jól szabályozható Bunsen-féle lámpa szolgál. (L. a 24. sz. rajzot.)



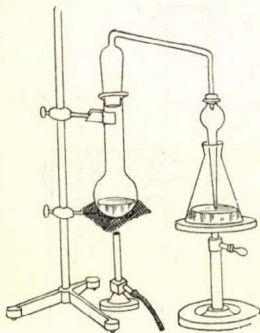
25. rajz.

Ha a feltárandó anyagban nagyobb mennyiségű szervesetlen rész, nevezetesen phosphor, wolframsav, báryumsulfát stb. volna, olyan készülék ajánlatos, melynél a roncsoló állandóan mozog, hogy ily módon a lombik tartalmának egyenlőtlen felmelegedése következtében gyakori

edényrepedést, vagy a reakció lefolyásának hosszadalmasságát lehetőleg elkerüljük. Ilyen készülék a Siegfried-féle (l. a 25. sz. rajzot). Ennél a feltáró lombikokat elektromotor, vagy vízturbina tartja állandóan mozgásban.

* * *

Ha a feltárás közben fejlődő kéndioxid eltávolítására nincs jó félkénk, a 26. számú rajzon feltüntetett készülékkel megakadályozhatjuk, hogy a kéndioxid a laboratórium levegőjébe kerüljön. Ennél a feltáró lombikon levegőtől mentesen becsiszolt harang van, melyen át a kéndioxid lúggal töltött elnyelő edénybe juthat. Ez a készülék még azért is czélszerű, mert egyuttal a feltáráskor keletkező ammonia ledesztillálására is használható.

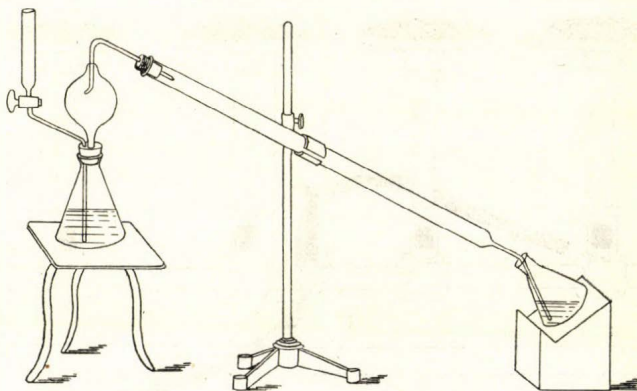


26. rajz.

Alkalmas desztilláló berendezést a 27. számú rajzban láthatunk.

Még czélszerűbb, ha *desztilláló lombikként* magát a feltáró lombikot használjuk s ezt 3 furatú kaucsukdugóval zárjuk, melynek egyik furatába a felső toldalékot, a másikba az önműködő higanyzárt, a harmadikba a cseppentő tölcsezt erősítettük.

A *felső toldaléknak* az a czélja, hogy megakadályozza a nátronlúgnak átfecscsenését a gyűjtőbe.



27. rajz.

A *higanyszelep* rendeltetése, hogy a desztillálás folyamán a készülékben előálló légnyomáscsökkenést azonnal megszüntesse, mert különben megtörténhetik, hogy a környezet nagyobb légnyomása a gyűjtőben levő kénsavat a desztilláló lombikba szorítja át.

Leginkább használatos higanyszelep a Pregl-féle. Ezt a 28. sz. rajz érzékíti. Ezen a záron, könnyen megérthető okból, nyomáscsökkenés esetében, levegő mindenkor behatolhat a készülékbe. Ellentétes irányban ammonia s vízgőz a készülékből e záron át még akkor sem távozhatik el, s így ammoniavesztés még akkor sem lehet, ha történetesen a készülékben a nyomás emelkednék.

A harmadik furatba erősített cseppegtető tölcser arra való, hogy ammoniát felszabadító nátronlúgot a desztilláló lombikba bocsáthassuk.

A golyós felső toldalék után következő hűtő hossza 40—50 cm. lehet. Az üveg csöve a gyűjtőben levő folyadék alá érjen, de e mellett több, egymás feletti golyós kiszélesedése legyen, hogy a készülékben előálló nyomáscsökkenés esetében megakadályozza a gyűjtőbe öntött savnak a desztilláló készülékbe való befutását.

Gyűjtőnek legcélszerűbb 400—500 cm³-es Erlemeyer-féle lombik.

Az elégetés végrehajtása.

Ha a vizsgálandó anyag 1% nitrogént tartalmaz, 1·5—2·0 g., ha a nitrogéntartalom 5% felett van, 0·3—0·5 g.-ot mérünk a roncsoló lombikba s most vagy

I. 15 cm³ tömény kénsavval, 0·2—0·5 g. réz-sulfáttal és 5 g. káliumsulfáttal, avagy:

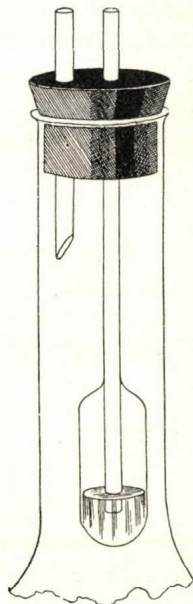
II. 15 cm³ tömény kénsavval, késhegynyi phosphorpentoxiddal s egy csepp higanynyal, vagy:

III. 15 cm³ tömény kénsavval, 0·5 g. rézsulfáttal és 0·5 g. mercurioxiddal, esetleg:

IV. 15 cm³ tömény kénsavval, 10 g. káliumsulfáttal, 0·5 g. réz-sulfáttal és 0·5 g. mercurioxiddal elegyítve, jó szellőző fülkében, mindaddig forraljuk, míg a tömeg savgőzök távozása közben színtelenné, vagy kékesen átlátszóvá vált. Ez, a szerves anyag természetéhez mérten $\frac{1}{2}$ órától 2 óráig, némely esetben csak 5—6 óráig, sőt még ennél is tovább tartó hevítés után következik be. De még ezután is czélszerű a forralást legalább $\frac{1}{2}$ —1 óráig folytatni s a lángot csak ezután kioltani.

Ha a tömeg teljesen kihűlt 250—300 cm³ desztillált vízzel felhígítjuk, s ha megint lehűlt, 1—2 csepp lakmuszszal vagy hasonló jelzővel megfestjük, késhegynyi zsírkőporral, vagy 1—2 szemecske zinkkel elegyítjük s azután a hűtővel kötjük össze.

A gyűjtőbe 50 cm³ $\frac{1}{10}$ normál kénsavat öntünk, majd a roncsoló-lombik tartalmát a cseppegtető tölcserén át, lúgos hatás bekövetkezésén

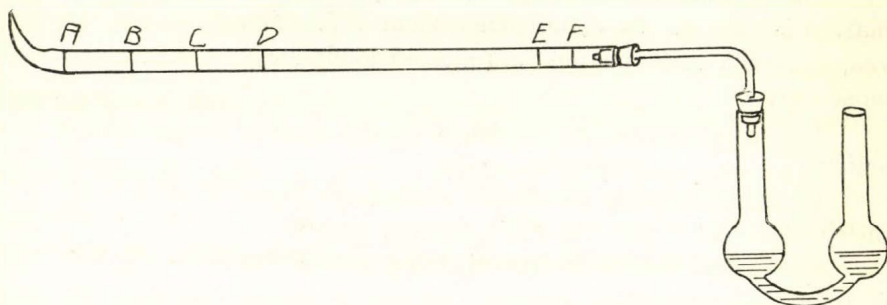


28. rajz.

túl még mintegy $20\text{--}25\text{ cm}^3$ 33% -os lúggal, ($150\text{--}200\text{ cm}^3$) s ha oxidálóként higanyt vagy mercurioxidot használtunk, még 25 cm^3 10% -os káliumsulfid-oldattal elegyítjük, azután pedig megkezdjük a desztillálást. Ezt addig folytatjuk, míg a roncsolólombikban levő folyadéknak kb. fele átdestillált; ezután a hűtő és a golyó közötti kötést meglazítjuk s egy csepp párladékot vörös lakmuspapírosra cseppentünk; ha a papíros megkékül, a desztillálást tovább folytatjuk, addig, míg újabb próba alkalmával a vörös lakmuspapíros nem kékül meg. Ha ezt elértük, a gyűjtőt eltávolítjuk, a hűtő végét a gyűjtőbe bemossuk, az oldatot jelző-oldattal megfestjük, a savfölsleget $\frac{1}{10}$ normál savmérőoldattal titráljuk. A közömbösítésre felhasznált $\frac{1}{10}$ normális oldat cm^3 -ének számát 50-ből levonva és ezt 1·4-del sokszorozva, megtaláljuk mg.-okban, az elroncsolt szerves anyagban foglalt nitrogén súlyát.

IV. Will-Varrentrep módszere.

A módszer elve az, hogy ha nitrogéntartalmú anyagokat alkálifém-hydroxiddal, vagy nátronmészszel olvasztjuk össze, a nitrogén a felszabaduló hydrogen hatására ammoniává alakul, melyet titrimetriás módszerrel meghatározhatunk.



29. rajz.

A reakció kiviteléhez szükséges:

1. $50\text{--}60\text{ cm}$. hosszú, egyik végén beolvasztott üvegcső (l. a 29. sz. rajzot).
2. Peliglot-féle, vagy Will-Varrentrep-féle cső (l. a 30. sz. rajzot).
3. Porított és durván szemecskés nátronmész, továbbá cukor és $\frac{1}{10}$ normál sav és lúg.

Az anyagot achátmozsárban finoman porrá zúzzuk; belőle tágabb mérőedényben kb. $0\cdot2\text{--}0\cdot3\text{ g.}$ -t lemérünk, ezt $0\cdot3\text{ g.}$ cukorral és $2\text{--}3\text{ g.}$ porított nátronmészszel összekeverjük.

Az égető csőbe, réztölcserén át, elsősorban is $0\cdot3\text{ g.}$ cukorból és 6 g. porított nátronmészből álló elegyet töltünk (A—B). Erre 12 cm. hosszban

durván szemecskés nátronmeszet s utána 3 cm.-nyi rétegben porított nátronmeszet teszünk (B—C).

Ezután a mérőedényekből az anyagelegyet töltjük a csőbe. Az edénykét porított nátronmészszel néhányszor letisztítjuk, s a nátronmeszet is a csőbe öntjük (C—D). Végül a csövet lazán, durván szemecskés nátronmészszel (D—E) úgy töltjük meg, hogy a dugóig néhány cm. üresen maradjon. Ebbe a térbe (E—F) ázbesztgyapotból készült dugót erősítünk s a csövet egyfuratú kaucsukdugóval zárjuk el, melynek furatába az elnyelő csövet illesztjük. Utóbbiba $50\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normális savat öntünk.

A csövet rövidebb égetőkemenczébe fektetjük.

A hevítést az égető cső elején kezdjük, s fokozatosan haladunk az anyag felé, melyet csak akkor kezdünk el hevíteni, ha a cső eleje már vörösen izzik. A hevítés foka olyan legyen, hogy állandó, de ne túlélénk gázáram létesüljön. A mint a gázfejlődés megszűnt, a cső végén is megkezdjük a hevítést, hogy az abban levő cukor elégeése következtében keletkezett széndioxid a csőben levő ammoniát kiszorítsa. Az alkalmazott cukor mennyisége kb. 15 perczig tartó gázáramot létesít, tehát elegendőt ahhoz, hogy a csőben levő ammoniát kiűzze. Az égetés befejeztével az elnyelő edényben levő folyadékot cseppnyi methyloorangeal elegyítjük, s $\frac{1}{10}$ sabbályos lúggal a fölös savat titráljuk.



30. rajz.

A számítás a Kjeldahl-módszernél már ismertetett módon történik.

A meghatározás kb. 30 perczig tart.

Szerves vegyületek halogén, kén, phosphor, bór, selen stb. tartalmának mennyiségi meghatározása.

Szerves vegyületekben a halogéneket, továbbá a ként, a phosphort, a bórt és a selen mennyiségileg meghatározni rendszerint csupán a vegyület teljes elroncsolása után lehet.

Az elroncsolásra alkalmazhatunk: 1. szilárd anyagokat, melyekkel a szerves vegyületet összeolvasztjuk, 2. folyékony anyagokat, melyekkel rendszerint zárt, ritkábban nyitott edényekben hevítjük, végül 3. oxigént, melylyel elégetjük a szerves vegyületet.

A szilárd s a nehezen illó anyagok e metalloiddjainak meghatározására az első s a harmadik csoport módszerei, folyadékoknál s könnyen illó anyagoknál pedig a második csoport módszerei alkalmasabbak, ámbár ezek a nehezen illó anyagoknál is rendszerint ép oly sikerrel használhatók.

A halogének mennyiségi meghatározása.

1. Liebig módszere.

Ennek a módszernek az az elve, hogy a halogéntartalmú szerves vegyületet égetett mészszel roncsoljuk el, és a calciumnak ilyképpen előállított haloidvegyületeiből a halogéneket, mennyiségileg ismert eljárásokkal határozzuk meg.

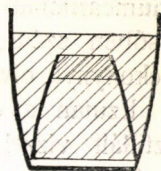
Ehez az eljáráshoz halogéntől mentes, tiszta calciumoxidra és egy 30—35 cm. hosszú, egyik végén beforrasztott, 10 mm. átmérőjű égetőcsőre van szükségünk. Kell azonkívül az égetőcső megtöltéséhez egy tölcsér.

Az égetőcső fenekére, tölcsér segítségével, kb. 5 g. calciumoxidot öntünk, erre rétegezzük a vizsgálandó vegyület és a calciumoxid — keverékét, melyet 0.1—0.5 g. vegyületből és 15—20 g. calciumoxidból készítettünk. A mozsarat és a tölcsért háromszor egymásután mintegy 3—4 g. calciumoxiddal jól kiöblítjük, s ezt is a csőbe töltjük, majd a tölcsért az égetőcsőről eltávolítjuk, azután kopogtatás útján csatornát létesítve a csőben, az égető kemenczébe úgy helyezzük, hogy a csatorna felül megmaradjon. A hevítést a cső nyitott vége alatt elhelyezett lángzó meggyújtásával kezdjük meg s az anyag felé csak fokozatosan haladunk. Félóra leforgása alatt a cső ilyképpen izzóvá lesz. Ezt az állapotot mintegy 1 1/2 óra hosszat tartjuk fenn. Ennek elteltével az égőket egyenként kioltjuk, hogy a cső fokozatosan hülhessen le s meg ne repedjen. Majd pedig, ha teljesen kihült, tartalmát óvatosan főzőpohárba (kb. 800 cm³ űrtartalmú) öntjük, melybe előzőleg mintegy 400 cm³ vizet tettünk. Minthogy e műveletnél a víz erősen felmelegszik, czélszerű a főzőpoharat kívülről jól hűteni (hideg vízbe való beállítás útján). Azután az égetőcsőben még visszamaradt calciumoxidot, híg salétromsavval a főzőpohárba öblögetjük, s ha ezzel a főzőpohár mésztartalmát nem sikerült volna oldatba juttatni, még híg salétromsavval, cseppenként, szüntelen kavargatás közben, mindaddig elegyítjük, míg a mész teljesen feloldódik. Ennek bekövetkeztével az oldatot megszűrjük s benne a halogént ezüstnitráttal kicsapjuk; a csapadékot szűrőn összegyűjtjük, kimossuk, megszáritjuk és rendes úton lemérjük.

Gyakran megtörténik, hogy a hevítés folyamán a csőben a csatorna eldugul. Ily esetekben a hevítést azonnal be kell szüntetni, s platinadrót segítségével a csatornát újra előállítani, mert különben a hevítés közben keletkező gázok a meszes tömeget a csőből könnyen kilökhetik. A platina-drótot ilyenkor természetesen a csőben kell hagyni, hogy a hozzátapadó anyagrészecskék folytán az elemzés eredményében hibák elő ne állhassanak.

2. Piria és Schiff módszere.

Ennél a módszernél roncsolóként a mész helyett a *nátriumcarbonát* és a *calciumoxid* (1:5) keveréke szolgál. Az elemzés kivételére a szerves vegyületből 0.1—0.3 g.-ot, kb. tízszerannyi nátriumcarbonát és calciumoxid keverékével gondosan összekeverünk, kisebb nikkeltégelybe töltjük s ezt nagyobb tégelylyel letakarva, a 31. sz. rajzon látható módon állítjuk fel. A vegyületet tartalmazó kisebb tégelyt, szájával befelé fordítva, a nagyobbik tégelyben levő nátriumcarbonát-calciumoxid keverékbe ágyazzuk bele, hogy az összeolvadáskor fejlődő gázok csak ezen keresztül távozhassanak el. Kezdetben kis lánggal, később nagyobb addig hevítjük, míg az egész izzóvá lesz, és a vegyület bomlása következtében megindult gázfejlődés megszűnik. Ennek bekövetkeztével a tégelyt a lángtól eltávolítjuk, ha pedig lehűlt tartalmát főzőpohárban, vízzel kioldjuk, salétromsavval túltelítjük s a benne levő halogéneket a szokásos módon határozzuk meg.



31. rajz.

3. Feez, Schraube és Burckhardt módszere.

A halogének meghatározására felhasználhatjuk még a víztől mentes nátriumcarbonát és a salétrom keverékét is (1:2 arányban). Ezt az eljárást alkalmazva, a vegyületből lemérünk körülbelül egy grammot és mintegy negyvenszer annyi víztől mentes nátriumcarbonát és salétrom elegyével jól összekeverve, befedett porcellántégelyben előbb enyhén, majd erősebben hevítjük, míg egyenletes tömeggé olvasztjuk össze. Az olvadékot lehűtjük, miközben az edény faláról önmagától lepattogzik; azután feloldjuk vízben, a tégelyt is forró vízzel többször kiöblítjük s az oldatot felforralva megsűrjük, a nátriumcarbonátot híg salétromsavval túltelítve, fölös, lemerített mennyiségű ezüstnitrátoldattal elegyítjük, utóbb lehűtjük és ferrisó jelenlétében az ezüstnitrát változatlan részét sulfo-cyankáliumoldattal visszatitráljuk.

Könnyen illanó szerves vegyületeket egyik végén zárt, mintegy 50 cm. hosszú s 10—12 mm. átmérőjű üvegcsőben égetünk el. Legbelül az üvegcsőben mintegy 5 cm. hosszan nátriumcarbonát és salétrom keverékét töltünk, erre a vegyület lemerített részletét (0.2—0.3 g.) tízszeres mennyiségű nátriumcarbonát és salétrom elegyével keverve, a csőbe tesszük, azután a cső még üresen maradt részét száraz nátriumcarbonátos salétrommal töltjük meg. Kopogtatással csatornát létesítve, a csövet lejtősen állított kemenczébe helyezzük. Az égetést a cső nyitott végén kezdjük meg, s ha benne az oxidáló elegy megolvadt, a hevítéssel a cső beolvasztott vége felé haladunk fokozatosan, mielőtt azonban a vegyület s az oxidáló elegy rétegéhez jutnánk, meggyújtjuk a cső be-

forrasztott vége alatti lángokat is, hogy az elemzendő vegyület a cső részébe át ne desztillálhasson.

Mihelyt a nátriumcarbonátos salétrom olvadása a vegyület és az oxidáló elegyig jutott, megkezdődik a vegyület elégése. A keletkező gőzök az izzó salétrom rovására tökéletesen elégnék, míg a halogén a nátriumcarbonát nátriumával egyesül. Az elégés akkor van befejezve, ha a csőben szénrészeket már nem látunk, s a cső tartalma egyenletesen folyékonyra olvadt össze.

Ezután a csövet némileg lehűlni hagyva, beforrasztott végével desztillált vízzel telt főzőpohárba tesszük, mire a cső a gyors hűtés következtében apró darabokra hull szét. Ha az olvadék feloldódott, az oldatot megszűrjük, híg salétromsavval túltelítjük, fölös, ismert töménységű ezüstnitrát oldatával elegyítjük, felforraljuk s a fölös ezüstnitrátot szokott módon visszatitraljuk.

4. Kopp és Klobukowsky módszere.

Halogének meghatározásához a calciumoxid helyett fémes vasat, vagy vasoxidot is használhatunk, melylyel a halogének ferrohaidokká egyesülnek, melyek azután nátriumcarbonát vizes oldatával főzve, alkálifémhaidokká alakulnak át.

A halogéneknek ilyenképpen való meghatározására az anyagot oly nehezen olvadó üvegcsőbe tesszük, mely 50 cm. hosszú, 5—6 mm. belső átmérőjű, falvastagsága legfőlebb 1 mm. és egyik végén beforrasztott. Az anyag körülbelül 20 cm. hosszúságban van szétszítva és vasoxiddal alaposan összekeverve, mely rétegre még 5 cm. hosszú tiszta vasoxidot teszünk, azután a vastekercset is beléhelyezve, a cső üresen maradt részébe nátriumcarbonátot öntünk. Az égetőcsövet a kemenczében úgy helyezzük el, hogy a nátriumcarbonátot tartalmazó rész a kemenczéből nagyrészt kiérjen. A hevítéssel a cső nyitott végétől kezdve a beforrasztott rész felé haladunk és a csőnek a kemenczében lévő részét élénk izzásban tartjuk. Az élénk izzítás körülbelül 10 perczig tartson. Erre a csövet a kemenczéből kivéve, ázbesztpapirossal megtöröljük, és a beforrasztott végével, még azon forrón, főzőpohárba öntött hideg desztillált vízbe mártjuk, mire a cső megreped s tartalma a pohárba ömlik át. Majd az égetőcsövet desztillált vízzel kiöblítve, a főzőpohárban levő oldatot felforraljuk, megszűrjük, salétromsavval megsavanyítjuk, s a szüredékben a halogént ezüstnitráttal titralva, meghatározzuk.

5. Carius módszere.

A szerves anyagokban foglalt halogének meghatározására ez a leggyakrabban használt s talán a legmegbízhatóbb módszer. Az eljárás elvileg abban áll, hogy a lemért vegyületet beforrasztott üvegcsőben,

füstölő salétromsavval oxidáljuk, s az ekkor keletkező haloidokat a szokásos módon határozzuk meg.

A beforrasztásra használt, lehetőleg jénai üvegcső hossza 50 cm., belső átmérője 12 mm. s falvastagsága legalább 2 mm. legyen.

Az alul beforrasztott üvegcsőbe előbb 0.5—1.0 g. ezüstnitrátot, s körülbelül 15—20 csepp tömény salétromsavat teszünk. A vegyületből 0.1—0.2 g.-ot 3 cm. hosszú, 9 mm. átmérőjű, egyik oldalán beforrasztott üvegcsőbe teszünk s így bocsátjuk be óvatosan az égető csőbe, melynek nyitott végét azután hosszú hajszálcsővé húzzuk ki s leforrasztjuk. Azután szűrőpapirosba csomagolva, vasból készült védőcsőbe zárjuk s Carius- vagy másféle kemenczébe helyezve, körülbelül 150—200, esetleg 250—300 C°-on addig hevítjük, míg a szerves anyag teljesen elroncsolódik, vagyis elszenesedett részecskékné még nyomát sem láthatjuk. A hevítés az anyag természetéhez képest, 4—8 óráig tart. Elroncsolás után a teljesen kihűlt csöveket a kemenczéből kivesszük, óvatosan kinyitjuk s tartalmukat desztillált vízzel, veszteség nélkül főzőpohárba mossuk át. Innen az ezüsthallidot a szokásos módon szűrőre gyűjtjük, kimossuk, kiszárítjuk s mérlegezzük.

6. Zulkowsky-Lepér módszere.

Ennél a módszernél a halogéntartalmú szerves vegyületeket oxigén-áramban égetjük el, finoman eloszlott platina jelenlétében. A halogéneket így módon elemi állapotban kapjuk (a chlort kivéve, mely részben mint sósav száll el), s alkalmas edényekben gyűjtjük össze.

A használandó készülék rendes hosszúságú égetőcső; 40—45 cm. hosszúságban 5%-os platinakvarcczal* megtöltve, melyet, hogy a csőben szét ne hullhasson, platinázott ázbesztből készült gomolyaggal szorítunk egybe. Az égetőcső egyik végét kihúzva, lefelé hajlítjuk s elnyelő edénnyel kapcsoljuk össze, másik vége kénsavval töltött buborékszámológó s nyomásszabályozó közbeiktatásával a gazométerrel közlekedik.

Az elnyelő edény 80—100 cm³-es lombik, melyet 25—30 cm³ 3%-os hidrogénperoxid s 5 cm³ tömény ammonia-oldattal töltünk meg. Ugyanezzel az oldattal itatjuk át a biztosítóként szolgáló Péligot-féle cső toldalékában lévő üveggyapotot is.

Az égetés végrehajtásakor első sorban a készüléken átáramló oxigén sebességét szabályozzuk, mert az elemzés sikere főként ettől függ.

Ugyanis e módszernél a szerves vegyületet kizárólag az oxigéngáz égeti el, a finoman eloszlott platina csupán oxigénátvivőként szerepel. Természetes, hogy a meghatározás egész folyamata alatt az oxigénnek fölöslegben kell jelen lennie.

* Előállítás a kémszerek között.

Tapasztalat szerint az elégetés legbiztosabb, ha a készüléken, per-czenként, 25—30 cm³ oxigén halad át.

A manometeren a fenti áramlási sebességet biztosító nyomást kell megállapítani, azután a csapokat úgy állítani, hogy ez a nyomás az égetés egész ideje alatt állandó maradjon. Ez után az elnyelő edényeket az égetőcsővel összekötjük, az égetőcsőben a platinaréteget vörössízzásig hevítjük, s mikor ez bekövetkezett, a platina- vagy porcellán-csónakba lemért vegyületet (0.2—0.5 g.-t) a csőbe teszszük, illékonyságához mérten, a platinaréteghez körülbelül 10—15 cm. távolságban, majd a csövet elzárjuk, s ha az égetőcső oxigénnel teljesen megtelt, vagyis a mikor a berendezés elején a faparázs lángra lobban, megkezdjük az elégetést. Az elégetésre való anyag illékonyága szerint, a csónaktól balra, kisebb-nagyobb távolságban kis lángot gyújtunk meg, s a csövet e helyen cseréppel betakarjuk. A cső többi részét, a mennyiben nem hevítjük, fedetlenül hagyjuk, hogy lehetőség szerint hidegen maradjon. A hőmér-sékletet a lánggal akként szabályozzuk, hogy a szerves anyag egyen-letesen párologjon el, vagy bomolják szét.

El kell kerülnünk, hogy az égetendő folyadék vagy megolvadt anyag felforrjon, különben az elégetés nem sikerül, sőt robbanás is áll-hat elő. A robbanást legegyszerűbben úgy akadályozhatjuk meg, hogy a csónak és platinacsőve között lévő csőrészt szemecskés kvarcczal tölt-jük ki. Az égés kezdetét jódtartalmú anyagoknál az égetőcsőből eltávozó ibolyaszínű gőz jelzi, chlór-, bróm- és kéntartalmú anyagoknál pedig az elnyelő folyadék fölött köd jelenik meg.

Az anyag elgőzölögtetése, elszenesítése és elégetése rendszerint egy lánggal is elvégezhető s ritkán szükséges, hogy a csónakhoz közel még egy lángot meggyújtunk.

Ha az anyag teljesen elégett, akkor a cső eddig nem hevített részét is élénken izzóvá hevítjük és ebben az állapotban tartjuk mind-addig, a míg a lombikba hatoló gázbuborékok már nem létesítenek ködöt. Ezt az időpontot, attól a pillanattól számítva, a mikor a cső teljes hosszában izzik, jódegyületeknél 10 perc alatt, bróm- és chlór-vegyületeknél pedig rendszeren 15 perc alatt érjük el.

Ezután az elnyelőedényeket az égető csőről levéve, a bennük levő anyagokat a szokásos módon határozzuk meg.

Könnyen illó anyagok elemzésekor a készülék berendezésén némi módo-sítás szükséges. Így az oxigénáramot első sorban is ketté kell választani, egy az anyagot elpárologtató, s egy az égetést létesítő áramra; az előbbinek útjába iktatjuk a vizsgálandó anyaggal megtöltött s lemért csövecskét, míg az utóbbit közvetlenül az égető csőbe vezetjük (A Dennstedt-módszerhez hasonlóan), hogy így az elpárologtatás gyorsaságát, valamint az égető csőben az oxigén mennyiségét a szükséghez képest szabályozni tudjuk.

A vizsgálat elején csupán az égető oxigénáramot bocsátjuk a készüléken át, míg a gázologtatót csak akkor, ha a kvarcztég már vörösen izzik, a készüléket az oxigén teljesen megtöltette és sebességét szabályoztuk.

Ekkor az elégetés megkezdődik, mi azután már tovább nem okoz semmi különös gondot és szokott módon folytatható. Ha a lemért anyag a gólyos csőből majdnem elpárolgott, az oxigénáramot élénkebbé tehetjük. Ha pedig végül az elemzendő anyag a gólyos csőből teljesen eltűnt, akkor az oxigén főmennyiségét már a gázologtató csövön bocsátjuk keresztül, míg a cső másik végét fokozatosan elzárjuk. Ezután az égető csövet teljes hosszában kiizzítjuk s az elégetést, a már ismertetett módon befejezzük.

Minthogy a jódot, a brómot egész tömegében szabad állapotban kapjuk meg, az eljárást tetemesen egyszerűsíthetjük, ha a gyűjtőedényekbe a hidrogénperoxid és ammonia helyett, káliumjodidoldatot öntünk és a kivált jódot, vagy brómot térfogatosan határozzuk meg.

Ilyen esetekben az elnyeletőkészülék ugyanaz lehet, mint a melyet fentebb ismertettem.

Jód- és brómtartalmú vegyületek elemzése rendszeren könnyen végezhető s $\frac{1}{2}$ órától legfeljebb 2 óráig tart.

Sokkal körülményesebb azonban a legtöbbször nehezen égő chlór-vegyületek elégetése, mert a platina a chlórt, vagy sósavat gyakran rendkívül erőlyesen visszatartja, úgy, hogy az elégetés sokszor 3 órát is igénybe vehet.

A kén mennyiségi meghatározása.

A kén mennyiségi meghatározására is számos jól bevált módszerrel rendelkezünk.

Ezek közé tartozik:

1. Asbóth módszere.

Ez eljárás szerint roncsoló anyagként a nátriumperoxid és a víztől mentes nátriumcarbonát elegye szolgál. A porított vegyületből 0.2—0.5 g.-ot 5 g. nátriumperoxiddal s 10 g. vízmentes szódával 25—30 cm³ űrtartalmú nikkeltégelyben gondosan elkeverjük, kis lánggal hevítjük, úgy hogy a tégelyt a láng ne érintse. Ha az elegy összesüppedt és megolvadt, a lángot növeljük és az olvadékot addig hevítjük, míg az olvadék egyenletesen hígfolyóssá válik. Ha ez bekövetkezett, akkor a tégelyt a lángról levéve kihagyjuk hűlni, majd 400 cm³ űrtartalmú főzőpohárba téve, óvatosan vízzel rétegezzük. A vizes oldatot ezután fölös bromos vízzel elegyítjük, majd vízfürdön felfőzzük, hogy a még esetlegesen jelenlevő sulfidek sulfátokká alakulhassanak át. E közben az oldat a benne részben oldva levő nikkeldioxidnak nikkeldoxiddá való

átalakulása foytán sötétbarnás színt vesz fel. Azután a tégelyt a főző-pohárból kiveszszük, a hozzátapadó folyadékot s anyagrészecskéket vízzel gondosan a főzőpohárba öblítjük, majd az oldatot sósavval túltelítve megszűrjük s benne a kénsavat báryumsulfáttal a szokásos módon meghatározzuk.

E módszernél a nátriumcarbonátos nátriumperoxid elegysúlyviszonyát pontosan meg kell tartani, különben ha több a nátriumperoxid, könnyen kisebbszerű robbanás lehetséges, míg ha kevesebb, akkor az elégetés tökéletlensége miatt az eredmények kisebbek lesznek a valódinál.

Elpuffanás akkor is előállhat, ha kezdetben erősen hevítjük a keveréket.

Fontos az is, hogy a brómos vizet az oldathoz még a tégely eltávolítása előtt elegyítsük s mennyiségével se takarékoskodjunk, mert különben könnyen megesik, hogy a talált kén mennyisége a valóságosnál kisebb lesz, minthogy az alkálifémsulfidek a nikkeloxydokkal cserebomlás útján, alkálifémhydroxyddá és nikkelsulfiddá alakulnak át, mely utóbbi a szűréskor, mint oldatlan csapadék a szűrőn visszamarad. Az is megtörténhet, hogy szűréskor a finoman eloszlott nikkeloxyd a szűrőről a folyadékba jut s későbbi munkálatoknál a báryumsulfáttal egyetemben lecsapódik. Hogy ez be ne következhessek, ajánlatos szűrés előtt az oldatot késhegyni magnéziával elegyíteni.

2. Kolbe módszere.

Ennél a módszernél a kén meghatározására oxidáló anyagul *káliumchlorát* és víztől mentes *nátriumcarbonát* elegyét (1:8) használjuk. Az elemzés kivételére a vizsgálandó anyag 0.2—0.3 g.-nyi mennyiségét 1 g.-nyi káliumchloráttal s 8 g.-nyi szórával nikkelt- vagy ezüsttégelyben jól elkeverjük, azután az előbb ismertetett módon olvasztjuk össze. A kihűlt olvadékot a tégelyből főzőpohárban vízzel oldjuk ki, a fölös chlorátot s a szórádát pedig bromhydrogénsav vizes oldatával vízfürdőn való forralással bontjuk el. Majd az oldatot megszűrjük s a bennelevő kénsavat a szokásos módon határozzuk meg.

3. Russel módszere.

A kéntartalom meghatározására alkalmazhatjuk a *mercurioxyd*ot is, oly formán, hogy 40 cm. hosszú, 5—10 mm. átmérőjű égető csövet egyik végén beforrasztunk s a csőbe előbb 2—3 g. mercurioxydot öntünk, majd 0.2—0.3 g. vegyületet 10 g. víztől mentes nátriumcarbonáttal és 10 g. mercurioxyddal jól összekeverve, az égető csőbe töltjük, a mozsarat, a melyben az elegyet készítettük, az oxidáló anyaggal utánöblítjük s végre mercurioxyddal a csövet majdnem teljesen megtöltjük.

Ezután a cső nyitott végét egyfuratú parafadugóval elzárjuk. A furatba térdalakban hajlított üvegcsövet erősítünk, mely a vízzel töltött szedőbe ér, hogy a hevítéskor keletkező higanygőzöket a víz alatt megsűrithessük. Hevítés előtt a csőnek ama részére, hol az égetendő anyag van, ázbeszt-ernyőt helyezünk; majd a csövet, nyitott végétől a zárt vége felé haladva, fokozatosan hevítjük. Ha a cső az ázbeszt-ernyőnél már erősen izzóvá vált, az ernyőt eltávolítjuk s megkezdjük az anyagot tartalmazó réteg hevítését. Az anyag elbomlása 10—15 perc alatt befejeződik, mire a hevítést a cső beforrasztott vége felé folytatjuk, majd a csövet még mintegy 10 percig a vörös izzás hőfokán tartjuk. E közben figyelemmel kísérjük, hogy vajjon az eltávozó gáz, úgy mint kell, főként oxigén-e? A művelet befejezése után a csövet lehűtjük, tartalmát főzőpohárba mossuk át, vízben oldjuk, néhány csepp mercurichloridoldattal elegyítjük, hogy a keletkezett nátriumsulfidot megbonthassuk, majd sósavval megsavanyítva, az esetleg jelenlévő higany-sulfidot sósavval és chlór-savas káliummal oxidáljuk, s az oldatban foglalt kénsavat báryumchloriddal báryum-sulfáttá alakítjuk.

Illanó vegyületek elemzéséhez hosszabb égető csövet használunk.

Az elemzésre való vegyületet nyitott tekés csőben, az égető csőben levő mercurioxid közé ágyazzuk bele. Az elégetést pedig a 17-ik sz. lapon már tárgyaltak figyelembe vételével végezzük el.

4. *Liebig és Du Ménil módszere.*

E szerint nagyobb ezüstcsészében, 8—10 g. káliumhydroxidot 1—1.5 g. salétrommal olvasztunk össze, majd az olvadékot lehűtjük, porítjuk, s a finom porrá tört vegyület 0.5—1.0 g. mennyiségével jól összeelegyítjük, rá porrá tört salétromot rétegzünk s előbb kis lánggal gyengén, később erősebben hevítve, szüntelen kavargatás közben, összeolvasztjuk. E műveletnél különösen arra figyeljünk, hogy a megolvadt tömegből semmi sem freccsenjen ki. A hevítést addig folytatjuk, míg az olvadék teljesen egyneművé válik, s benne szénrészecskéket nem látunk. Ha ez bekövetkezett, az olvadékot lehűtjük, a tégelyből forró vízzel kioldjuk, az oldatot sósavval telítjük, egyrészt, hogy közömbösítsük, másrészt pedig, hogy a kioldott csésze anyagát eltávolítsuk. Azután megszűrjük, vízfürdőn besűrítjük s az oldatban levő ként báryumchloriddal a szokásos módon leválasztjuk.

Ha illanó vegyületek kéntartalmát kell meghatározni, a vegyületet egyik végén beforrasztott égető csőben, nátriumcarbonát és salétrom elegyével égetjük el.

Az égető cső aljára mintegy 10 cm. hosszan 2 rész salétrom és 3 rész száraz nátriumcarbonát elegyét rétegezzük. Erre helyezzük a

nyitott üvegtekében lemért 0.2—0.3 g.-nyi folyékony vegyületet. (A szilárd illanó vegyületeket csónakban helyezzük az égető csőbe.) Ezután a csövet, néhány centiméter hijjával, nátriumcarbonát és salétrom keverékével töltjük meg. A csövet a nyitott végétől kiindulva hevítjük, miközben a csövet a teke alatt, kicsiny lánggal úgy hevítjük, hogy a folyadék csak lassan párologjon el; egyúttal a csövet bezárt végétől előre is hevítjük, hogy a gőzök ott meg ne sűrűsödhesse. Ha a vegyület teljesen elillant, a csövet teljes hosszában egyideig még élénken izzítjuk, majd lehűtve, tartalmát vízben oldjuk, sósavval közömbösítjük s a benne levő kénsavat rendes úton meghatározzuk.

5. Konek módszere.

Kéntartalmú szerves anyagoknak nátriumperoxiddal való elégetésénél a bennük levő kén teljes mennyiségében kénsavvá alakul át, s mint ilyen, a reakció lefolyása után, az ismert eljárásokkal könnyűszerrel meghatározható.

A módszer kivitelére vastagfalú nikkell- vagy aczéltégelyt* használunk, melynek fel- és lecsavarható fedője közepén át van lyukasztva; e nyílásba egy ugyanolyan hosszú nikkell- vagy aczélcső illeszthető (belső átmérő 1—2 mm.). A kísérlethez körülbelül 10—15 g. Na_2O_2 -ot gyorsan a tégelybe öntünk, a kémlelendő és finom porrá törött szerves anyagból 0.2—0.5 g.-ot reászórunk, dróttal elkeverjük, a fedőt ráillesztjük; majd a hengert hideg vízbe állítva, vörösszó aczéldrótot ejtünk a csövön keresztül a tégelybe, midőn az oxidáció pillanatszerűleg megy végbe; azután eltávolítjuk a tégely szelepes fedelét, ez utóbbit egy 700 cm³-es kehelypohárban vízzel gondosan leöblítjük és az aczélhengert ferde helyzetben a pohárba állítva, néhány cm³ langyos vizet öntve bele, a poharat óráüveggel azonnal jól befedjük. Néhány perc múlva a tégely tartalma, erős forrás és pezsgés közben a pohárba ömlik; az első heves hatás elmúltával a forró aczélhengert csipeszszel kiemeljük és kívülből vízzel addig öblítjük, míg a lefolyó víz már alig mutat lúgos kémhatást. A gyújtásra használt aczéldrót-darabkát szintén el kell távolítani a pohárból. Ha ily módon a tégely egész tartalmát — minden veszteség nélkül — átmostuk a kehelypohárba, az ebben levő erősen lúgos, nátriumperoxydhydrát-, carbonát- és sulfáttartalmú folyadékot 40 cm³ tiszta tömény sósavval óvatosan — óráüveggel lefedve — túltelítjük; néhány percznyi forralás után a tisztátalanságokat szűrés által eltávolítjuk és a szüredékben, a keletkezett kénsavat, a szokott módon BaCl_2 -dal leválasztjuk.

* A kereskedelemben Parr-féle bomba néven árulják.

Oly anyagok kéntartalmának meghatározásánál, a melyek nehezen égnék el, célszerű a nátriumperoxidos anyagelegyre felülről, valamely könnyen gyuló, kéntőlmentes anyagból (kámforból, naftalinból, vagy hasonlókból) néhány centigrammot rárétegezni s az elégetést ily képpen indítani meg.

6. *Carius módszere.*

Ez a módszer, a mely főként folyékony s illanó anyagok elemzésére alkalmas, kivételében azonos azzal, a melyet a halogének meghatározására szolgáló módszerek közt a 44. sz. oldalon már ismertettem. Különböség mindössze annyiban van, hogy itt az ezüstnitrátot el kell hagyni. Ellenben a roncsolás gyorsabb lefolyása céljából ajánlatos a füstölő salétromsavat 1—2 csepp brommal elegyíteni.

7. *Messinger módszere.*

A kéntartalmú szerves vegyületeket ennél a módszernél lúgos káliumpermanganáttal, vagy káliumbichromáttal és sósavval roncsoljuk el.

Káliumchromat helyett chrómsavat is használhatunk, melyet esetleges kénsavtartalmától tömény salétromsavból való ismételt kikristályosítással tisztíthatunk meg.

A vegyülethől pontosan lemérünk 0·3—0·5 g.-ot és 1·5—2 g. finom porrá tört káliumpermanganáttal és 0·5 g. tiszta káliumhydroxiddal, függőleges álló hűtővel felszerelt 500 cm³-es lombikban elegyítjük, a hűtő felső nyílásán át 20—30 cm³ vizet öntünk hozzá, s az elegyet 2—3 órán át élénken forraljuk. A kihűtött folyadékhöz (az oldatnak az oxidáció befejezésekor vörös színűnek kell lennie) a hűtőn át sósavat bocsátunk s ha a gázfejlődés megszűnt, addig forraljuk, míg a csapadékok feloldódnak, az oldat pedig teljesen átlátszó lesz. Most a lombik tartalmát főző pohárba mossuk át s a benne lévő kénsavat báriumchloriddal kiválasztjuk.

Ha az oxidációhoz káliumbichromátot és sósavat használunk, akkor a vegyülethől 0·3—0·5 g.-ot 2—3 g. káliumbichromáttal s 20—25 cm³ sósavval (2 térfogatrész sósav, 1 térfogatrész víz) elegyítjük s a visszacszepegő hűtővel ellátott edénybe öntve, 2—3 óráig forraljuk, majd kevés alkohollal addig hevítjük, míg az oldat teljesen elszíntelenedik; ezután lehűtve, főző pohárba mossuk át és a kénsavat az ismert módon meghatározzuk.

8. *Brügelmann módszere.*

Szerves vegyületekben a ként úgy is meghatározhatjuk, hogy a vegyületet oxigén-áramban égetjük el s az égéstermékeket izzó mész felett vezetjük el, mely a kén égéstermékeit visszatartja.

A módszer kivitelére 50—60 cm. hosszú, két végén nyitott égető-csővet használunk, melyet az egyik végétől számított 10 cm. távolságban rézoxid helyett mintegy 10 cm. hosszban szemecskés calciumoxiddal¹ töltünk meg, melyet, hogy a csőben szét ne hullhasson, platinaszövetből készült tekercs közé szorítunk.

Az égetőcsövet rövidebb kemenczében helyezzük el, melyből mindkét vége mintegy 5 cm.-nyire érjen ki s oxigénnel töltött gazométerrel kapcsoljuk össze. Az elemzendő vegyületből, ha az a közepesnél nem illanóbb, 2—3 mg.-ot platina csónakba mérünk s az égetőcsőben, az égetett mész mögé 10—15 cm.-nyire helyezzük. Az égetőcsövet azután elzárjuk, majd megindítjuk az oxigénáramot, sebességét úgy szabályozzuk, hogy perczenkiné mintegy 100 cm³ haladjon át a csővön. Ha ezzel elkészültünk, akkor a calciumoxidréteg alatt, az elemzendő anyagtól legtávolabb eső lángzót meggyújtjuk, s úgy állítjuk be, hogy felette a calciumoxidréteg vörösen izzék. Elégséges elővigyázattal az elemzendő anyaghoz közelebb álló égőket is meggyújtjuk s ha az égetett mészréteg teljes hosszában már vörösen izzik, akkor megkezdjük a csőnek az anyag alatt levő részét is hevíteni. Kellő óvatossággal a vegyületet teljesen elégetjük, figyelve főként arra, hogy az oxigén az égésfolyamat alatt fölöslegben legyen jelen.

Miután ily módon minden éghető részt látszólag elégettünk s a calciumoxidrétegen áthajtottunk, a hevítést annyira fokozzuk, hogy a cső teljes hosszában erősen izzó legyen, hogy az esetleg még el nem égetett részecskék is teljesen oxidálódjanak.

Azután még vagy 10 percig a készüléken oxigént hajtunk át, majd a még forró csövet a calciumoxidot záró platinatekercseknél, egy csepp víz rácseppentésével, megrepesztjük és kihülés után a platinatekercseket a calciumoxidtól elkülönítjük s a hozzátapadó mészrészecskéket desztillált vízzel főzőpohárba mossuk.

Majd az égetőcsőnek azon végén levő 2 cm. hosszú calciumoxidréteget, hol az oxigén a csőből eltávozik, gondosan külön főzőpohárba ürítjük. A calciumoxidréteg eme végső 2 cm.-es részében jól sikerült elemzés alkalmával, a meghatározandó elemi alkotórészekből semmit sem szabad találnunk. Ha azonban e végső rétegben az elemzendő anyag nyomait kimutathatjuk, legajánlatosabb az elégetést meg-

¹ Előállításáról a kémszerek között lesz szó.

ismételni, különben veszteségünk lesz. A csőben maradt calciumoxidot, külön főzőpohárba mossuk át, egyesítjük a platinatekercsek mosó vizével, salétromsavval túltelítjük, és a benne lévő elemi alkotórészek mennyiségét ismeretes módok szerint határozzuk meg.

Némileg módosul az eljárás, ha könnyen illanó, folyékony vegyületekben kell a ként mennyiségileg meghatározni. A vegyületet a már ismertetett módon (lásd 17-ik lap) üvegtékében lemérve, likacsos porcellánlapocskára helyezve, tesszük az égetőcsőbe, mely hosszabb a rendesen használt égetőcsőveknél; továbbá a calciumoxidréteg és a vizsgálandó anyag között mintegy 15—20 cm. hosszú rétegben, nehezen olvadó üvegtörmeléket, felaprózott platinalamezzel, vagy ázbesztgyapottal alkalmazunk, hogy a cső belsejében a robbanásokat lehetőleg megakadályozzuk. Czélszerű az égetőcsövet az ázbesztréteg után közvetlenül megszükiteni és a gázométer felőli végén oly egyfuratú kaucsukdugóval elzárni, melyen át a 2. rajzon látható berendezéshez hasonlóan, körülbelül 20 cm. hosszú és 6 mm. átmérőjű cső hatol, hogy az üvegtékét az izzócsőben, szükséghez képest, előre tolhassuk, az elégetés vége felé, az égetőcső szűkületében el is törhessük, hogy ilyképpen belőle a gőzök teljesen tovaszállhassanak.

Az égetőkemencze csatornája ily anyagoknál akként módosítandó, hogy az égetőcsőnek csak azt a részét támassza alá, melyben a calciumoxid s az ezt elzáró üvegcserepek, illetőleg platinalamezek vannak. A cső többi része, nevezetesen az, a melyben az ázbesztréteg és a vizsgálandó anyag van, a kemenczében szabadon lebegjen.

A vizsgálandó anyaggal megtöltött tekécskét a platinacsónakban, csakis a calciumoxid izzásakor tesszük be az égetőcsőbe, még pedig úgy, hogy az égetőcsőben letört kapillárisával a calciumoxidréteg felé álljon s e közben a csővön át élénk oxigénáramot bocsátunk, azután a csónakot, a dugón át benyúló cső előretolásával az ázbesztréteg közélébe juttatjuk. Mikor a folyadék a tekéből teljesen elpárolgott, a tekét az oxigént bevezető csővel, az égetőcső szűkületéhez szorítva, széttörjük, hogy a még benne levő vegyület gőzei is elpárologhassanak. Egyéb eljárásokat a már közöltek szerint végezzük.

A phosphor mennyiségi meghatározása.

A szerves anyagokban levő phosphor mennyiségi meghatározására előnyösen alkalmazható módszerek a következők.

1. Brügelmann módszere.

Az eljárás kivitelében nagyjában azonos a kén mennyiségi meghatározására szolgáló módszerrel, melyet részletesen az 52-ik számú

oldalon ismertettem. Eltérés csupán annyiban van, hogy az elemzendő anyagot, háromszor annyi, finom porrá tört calciumoxiddal jól összekeverve tesszük a csónakba, hogy a metaphosphorsav keletkezését kikerüljük. Tekintve, hogy rendes platinacsónakok e célra rendszerint kicsinyek, legjobb ha platinalemezről magunk készítünk alkalmas csónakot. Az ilyen vegyületek égetésekor az ázbesztréteget mellőznünk kell, mert ebben izzás alkalmával, az illó phosphor mint metaphosphorsav könnyen lerakódhatik.

Az elégetés befejeztével a cső tartalmát a szokásos módon, főzőpohárban, salétromsavval feloldjuk s ammoniummolybdénáttal lecsapjuk. Majd a csapadékot szűrőn gyűjtve kimossuk, azután ammoniában feloldjuk s az ismert módon magnéziamixturával lecsapva, határozzuk meg.

2. Konek módszere.

E módszernek alapja az a tapasztalat, hogy a phosphortartalmú szerves vegyületek, nátriumperoxiddal való elégetéskor, a phosphor egész tömegében phosphorsavvá alakulnak át, mely a fölöslegben levő nátrium-hydroxiddal nátriumphosphátot alkot.

Az elemzés kivitelére az 50. sz. oldalon már ismertetett aczél- vagy nikkeltégelyt használjuk, melybe az elemzendő anyagból 0.5 g.-ot, a nátriumperoxidból pedig 10-15 g.-ot teszünk.

Szénben szegény anyagok elégetésénél itt is czélszerű a reakziós tömeget valamely könnyen gyúló, phosphortól mentes anyaggal elegyíteni s az elégetést így bevezetni. Czélszerű azonkívül az elemzendő anyagot finom porítás után, selyem szítán átszítálni s az elemzéshez csak a legfinomabb port használni fel.

Az elégetés befejeztével szokásos módon, az oldatban, levő phosphorsavat magnéziamixturával közvetlenül választjuk le. Oly esetekben, a mikor közvetlenül magnéziamixturával való lecsapást gátló elemek vannak jelen, az oldatot előbb salétromsavval savanyítjuk meg, majd ammoniummolybdénáttal választjuk le a phosphorsavat.

3. Messinger módszere.

A Messinger-féle módszer szerint (kivitelét l. az 51. sz. oldalon) végzett vizsgálatnál az elemzendő anyagból 0.2—0.5 g.-ot üvegsövecskében lemérve, 4—5 g. chrómsavval bontjuk el. A roncsolásra használt lombikot visszacsepegő hűtővel összekötve, a hűtő nyílásán az elroncsolandó vegyületre 10 cm³ 66%-os kénsavat öntünk s az elegyet enyhén melegítjük. Egy órai hevítés után az elegyhez ismét 10 cm³ kénsavat öntünk s egy óráig még tovább forraljuk. Ha akkor az oldatot lehűtjük, teljesen átlátónak s csapadéktól mentesnek kell lennie. Most az oldatot főző pohárba

mosva át, vízfürdőn felforraljuk, majd 3—4 g. ammoniumnitrát és 50 cm³ ammoniummolybdénátoldattal elegyítjük, vízfürdőn 2—3 óra hosszat tovább melegítjük, majd a kivált csapadékot szűrőre gyűjtjük, kimosás után ammoniában oldjuk, néhány csepp tömény citromsavoldattal elegyítjük, a chrómvegyületeknek oldatban való tartására és végül mint ammoniummagnéziumphosphatot választjuk le.

4. Marie módszere.

E szerint a vizsgálandó anyagból körülbelül 1·0 g.-ot 15—20 cm³ tömény salétromsavban oldunk, vízfürdőre helyezve, kis mennyiségű, finom porrá tört káliumpermanganáttal elegyítjük. Ha a permanganát feloldódott, az oldat elszíntelenedése közben barnakő válik ki. Ismét káliumpermanganátot téve hozzá, az eljárást addig folytatjuk, míg az oldat határozottan vörös színű lesz. (A káliumpermanganát mennyiségének legalább 5—6-szor annyinak kell lenni, mint az elemzésre lemerített vegyület súlyának.) Ennek bekövetkeztével a folyadékot a vízfürdőről levéve, lehűtjük s cseppenként, 10%-os kálium- vagy nátriumnitrit-oldatot elegyítünk hozzá addig, a míg az oldat teljesen elszíntelenedik. Majd forralással a fölös salétromsavat és salétromossavat eltávolítván, a phosphorsavat ammoniummolybdenát-oldattal lecsapjuk, szűrőre gyűjtve jól kimosuk, ammoniában feloldjuk s tovább az ismert módon járunk el.

A bór mennyiségi meghatározása.

A szerves anyagokban foglalt bórt mennyiségileg Carius módszerével lehet meghatározni. Ennek (kivitele a 44. oldalon) segítségével a bór bórsavvá alakul át s mint ilyen a cső kinyitása után közvetlenül meghatározható. Természetesen az ezüstnitrátot, — úgy mint a kén meghatározásánál, — itt is el kell hagyni. A reakziós tömegben lévő bórsavat czélszerűbb azonban a bepárologatás helyett, midőn elillanás következtében tekintélyes anyagvesztések állhatnak elő, akként meghatározni, hogy a salétromsavas oldatot ismert mennyiségű, fölös, kiizzított magnéziával elegyítjük s csak ekként bepárologatva izzítjuk ki.

A selen mennyiségi meghatározása.

Selentartalmú szerves anyagokban a selen mennyiségi meghatározására használható:

1. Frerix módszere.

A vizsgálat kivitele céljából az elemzendő anyagból 0·2—0·3 g.-ot mérünk le s ezt Carius szerint, az ismert módon, füstölgő salétromsavval s mintegy 0·5 g. ezüstnitráttal elegyítve, roncsoljuk el. A reakció befejez-

tével a csőtartalmát vízzel, majd alkohollal porcellán csészébe mossuk s bepárologatjuk. A maradékot néhány csepp vízzel eldörzsöljük, majd alkohollal szűrőre gyűjtjük s ugyancsak alkohollal mossuk mindaddig, míg a szüredékben ezüst mutatható ki. A szűrőt a rajta lévő csapadékkal együtt főzőpohárban, körülbelül 80 cm^3 vízzel és 20 cm^3 salétromsavval addig főzzük, míg a csapadék teljesen feloldódik. Ennek bekövetkeztével az oldatot még 100 cm^3 vízzel hígítjuk fel, 1 cm^3 tömény vasammonium timsó oldatával elegyítjük, majd $1/10$ n. rhodankálium-oldattal meg-titráljuk.

A közömbösítésre felhasznált rhodankálium minden cm^3 -e 0.00395 g . selent jelez.

2. Lyons és Shinn módszere.

Ez eljárás szerint a vizsgálandó anyagból $0.2\text{--}0.3\text{ g}$. mennyiséget bombacsőben, füstölő salétromsavval, ezüstnitrát hozzáadása nélkül, Carius módszere szerint roncsolunk el. Majd a cső tartalmát csészébe mosva, fölös ezüst- vagy zinknitrát-oldattal elegyítjük, azután bepárologatjuk, a maradékot vízzel még egyszer átnedvesítve, újólag beszárítjuk. Ezt a műveletet még két ízben 50 cm^3 hígított ammonia oldatával s utána az ammonia elűzése céljából, egymásután kétszer, vízzel ismételjük meg. A maradékot hideg vízzel eldörzsöljük s leöntéssel addig mossuk, míg a vízben nitrátok nyomait nem mutathatjuk ki. Ezek után a csapadékot szűrővel együtt csészébe tesszük s a selenessavas ammoniumos ezüstöt (zinket) 10 cm^3 sósav hozzáöntésével (1.124 f. súly) megbontjuk, mintegy 300 cm^3 vízzel fölhígítjuk, darab jéggel elegyítjük, $1/10$ n. nátriumthiosulfát oldatával túltelítjük, majd 0 C^0 -on egy órát állani hagyjuk, végül a fölös thio-sulfát oldatát jód-oldattal visszatitráljuk. A közömbösítésre felhasznált nátriumthiosulfát cm^3 -einek száma 0.001975 g . selent jelez.

Meghatározhatjuk a selen mennyiségét akként is, hogy a megszárt sósavas oldatot nátriumbisulfittal redukáljuk s az ekként levált selent a szokásos módon mérlegelésre előkészítjük.

A silicium mennyiségi meghatározása.

A silicium mennyiségének meghatározására legczélszerűbb akként járni el, hogy a vizsgálandó anyagból 0.5 g . mennyiséget, $10\text{--}15\text{ g}$. szóda-salétromeleggyel, téglében, szokásos módon elroncsolunk. (E módszer kivitelét l. a 43. oldalon.) A reakció befejeztével a teljesen egynemű olvadékot sósavval bontjuk meg s az ekként kiváló csapadékkal a szokásos módon bánunk el.

Lehet a szerves anyagokban levő siliciumot a 61. sz. oldalon ismertetett Neuma n-n-féle eljárás szerint is elroncsolni, míg illanó anyagok siliciumtartalmát legczélszerűbb Carius módszerével meghatározni.

A fémes alkotórészek mennyiségi meghatározása.

I. Általános módszerek.

A szénvegyületek fémes alkotórészeit legtöbbször csak a szerves részek elroncsolása után határozhatjuk meg.

A szerves rész elroncsolása mindenkor *oxidáció* útján történik.

Oxidálószer a fémes alkotórészek és a szerves vegyületek terméke szerint, vagy elég magas hőmérséken alkalmazott légköri oxigén, ez az eljárás a *hamvasztás*, vagy erőlyesen oxidáló vegyületek, pl. salétromsav, kénsav, káliumchlorát, káliumbichromát stb., ez a módszer a *nedves úton való feltárás*.

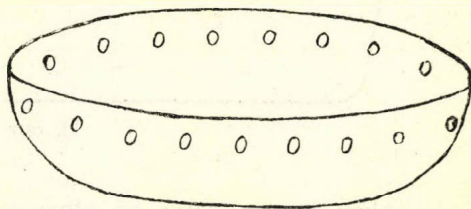
1. A hamvasztás útján való eljárás.

A nem illó *aluminium*, *arany*, *bárium*, *beryllium*, *bismuth*, *caesium*, *circon*, *ezüst*, *kadmium*, *calcium*, *kálium*, *kobalt*, *chróm*, *lithium*, *magnesium*, *mangán*, *nátrium*, *nikkel*, *ólom*, *palladium*, *platina*, *réz*, *rubidium*, *stroncium*, *titán*, *urán*, *vas*, szénvegyületek fémgyökeinek meghatározása hamvasztással történhetik, midőn a fémes rész redukálva, vagy oxidja, vagy carbonátja hamúként visszamarad s így meghatározható.

Berendezés.

A szerves vegyület elégetésére a legcélszerűbb alacsony, lapos csészét használni, mely köröskörül oldalnyílásokkal készül, hogy a levegő mennél könnyebben hozzájuthasson az égő anyaghoz. (Lásd a 32. sz. rajzot.)

Továbbá célszerű a csészét a 33-ik számú rajzon látható fedővel s a vele kapcsolatban levő szívókészülékkel ellátni, miáltal egyrészt kéményként működve levegőáramlást



32. rajz.

létesít, mely az égéstermékeket is elvezeti, de egyúttal az elhamvasztandó anyag szétfreccsenését, szétporladását, vagy kívülről por és pizok beesését megakadályozza.

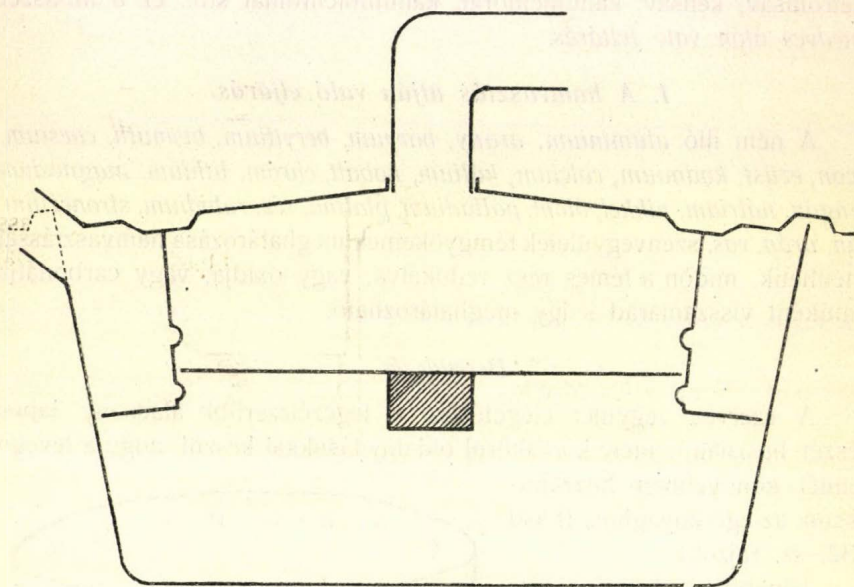
A csésze lehetőleg platinából legyen, de a kvarczból készült is jól használható.

A fedő szintén platinából készüljön, de szükség esetén aluminium is lehet.

Az elégetésre rendszerint *Bunsen*-féle lámpa lángját használjuk. Ha kevés az anyag egyest, több anyaghoz többet. A csészéket rendes

három lábra, vagy még czélszerűbben egy Finkener-féle toronyra (34-ik rajz) ajánlatos felállítani. Jól alkalmazhatók a hamvasztó kemenczék is, melyeket részint gázzal, részint elektromos árammal fűthetünk.

Egy ilyen egyszerű berendezésű, gázzal fűthető kemencze a 35-ik számú rajzon látható. A kemencze égetett anyagból készült tokos kemencze; félkörformájú égetőtérből áll, melyet elől félkör alakú zárólap, s hátul az égéstermékek elvezetésére szolgáló kürtő egészítenek ki, míg a kemencze hevítését 3 vagy 4 Bunsen-féle lámpával végeztetjük. A kemencze hőfokát a benne felszerelt pirométerrel ellenőrizhetjük.



33. rajz.

Sokkal kényelmesebb az elhamvasztás az elektromosan fűthető kemenczékben, melyeknek alakját a 36. és 37-ik számú rajzok tüntetik föl.

A 36-ik sz. rajzon ábrázolt kemencze a rendes Heraeus-féle platinalemezes csőkemencze. Ebben az elhamvasztandó anyagot a porcelláncsőbe helyezzük bele. A kemencze hőfokát a vezetékbe kapcsolt ellenállásokkal tetszőlegesen szabályozhatjuk, a hőfokot pedig pirométerrel mérhetjük meg, míg a kemenczén átáramló levegő mennyiségének szabályozására a cső végére erősített kürtő szolgál.

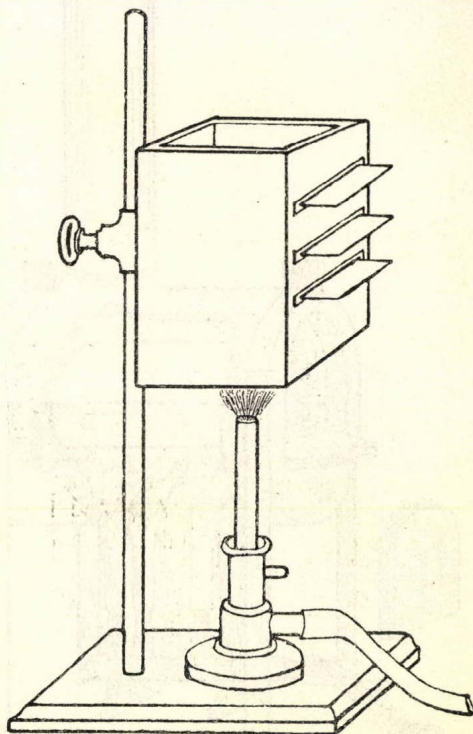
Hasonló, de nagyobb a 37-ik sz. rajzon látható kemencze, melynél a kemenczetest hevítését a porcellánanyagba beleágyazott, finom szövetű platinaháló végzi, mely a kemenczét teljesen körülveszi s így a tüzelőtér egyenletes hevítését nagyon elősegíti.

A kemencze hőfokát 800 C^0 alatt egy a kemenczébe beleépített ellenállássorozattal szabályozhatjuk, míg a kemenczére esetleg károsan ható túlterhelést, a kemenczébe szerelt aranyellenállás teszi lehetetlenné.

Elemzési munkálatokhoz ajánlatosabbak az elektromossággal fűthető kemenczék, mert ezeknél a világító gázban jelenlevő kéntartalom s egyéb redukáló hatású gázok, a melyek hibás eredményeket okozhatnak, elmaradnak, a mellett még nem kevésbé fontos az a tulajdonságuk, hogy hőmérsékletük tág határok közt változtatható, a mi az elemzés sikerének szempontjából sokszor megbecsülhetetlen.

Az elhamvasztás kivitele.

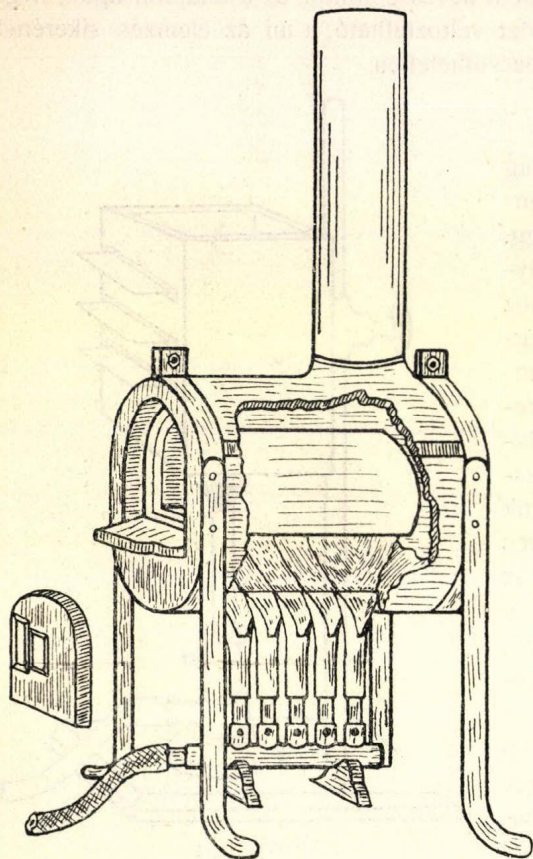
Az elhamvasztandó anyag mennyisége az előre várható fémalkotórész mennyiségétől függ. 5—10% fémalkotórész mennyiségének meghatározásához körülbelül 10—20 g. anyag elégséges; ha ennél több a fémalkotórész, megfelelően kevesebb anyag is elégséges. A szükséges anyagmennyiséget vizsgálat előtt finom porrá törjük és kiszárítjuk. Teljesen téves volna időkimélés végett ezt az anyagmennyiséget egyszerre a csészébe öntve, elhamvasztani, mert ez sokkal több időt igényelne, mintha ugyanazt a mennyiséget több részletben hamvasztjuk el. A félig, vagy kétharmad részig megtöltött csészében gyakran megesik, hogy az egybeolvadó anyagtól körül-



34. rajz.

véve, s attól bezárva, közepén még el nem égett részek találhatók, melyekhez se a hő, se a levegő oxigénje hozzá nem juthat, s így el sem hamvadhatnak. Éppen ezért a csészébe mindenkor csak annyi anyagot kell tenni, hogy alján egyenletes vékony réteg legyen, s ha a lemért anyag a csészébe ilyképpen egyszerre bele nem térne, akkor inkább részletekben hamvasztjuk el. Éppen ezért az elhamvasztandó anyagot ne a csészében, hanem mérőcsőben mérjük le és ebből öntsünk a hamvasztócsészébe annyit, hogy a csésze alján egyenletes vékony réteg legyen. Ha ez teljesen elhamvadt, akkor a mérőcső-

ből más részletet öntünk, azt ismét elhamvasztjuk és folytatjuk az eljárást addig, míg elég hamú gyűlt egybe. Ha a mérőcsövet újjalag lemérjük, az előállott különbség megadja az elhamvasztott anyag súlyát. Akár szabadlángon, akár alkalmas kemenczékben hamvasztjuk el az elemzendő anyagot, a csészét kezdetben mindenkor *mérsékelt*en kell hevíteni és később is a platinacsészét csak mérsékeltén vörösen



35. rajz.

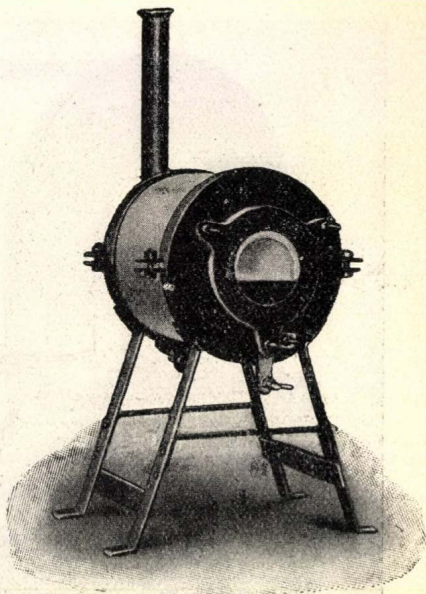
izzásig kell hevíteni, különben oly rohamos lehet a gázok fejlődése, hogy el nem égett részecskéket is magukkal ragadhatnak, miáltal veszteség állhat elő. Ezt elkerülhetjük, ha a lángot a hamvasztás kezdetén nem a csésze közepe alá, hanem a szélére helyezzük s addig tartjuk ott, míg gyengén izzani kezd és csak ezután haladunk az anyag felé. Az elégetést az anyag szélén kezdjük meg és az elszálló gőzöket is meggyújtjuk. Azután folytatjuk az elégetést, a lángot csak arra használván, hogy égő gőzök fejlődjenek. Így eljárva a legtöbb anyag nyugodtan elégethető. Mindazonáltal elég gyakran megtörténik, hogy az égés meg-megakad; ilyenkor ajánlatos az elhamvasztásra szánt anyagot alko-

hollal átnedvesíteni, s az elhamvasztását így kísérteni meg, mely eljárást esetleg többször is megismételhetünk.

Végre is azt tapasztalhatjuk, hogy az égő gőzök fejlődése fokozatosan csökken, úgy hogy közvetlen hevítéssel már csak a szénét kell elégetni. Könnyen égő anyagokat, főleg ha nem sokat kell elhamvasztani, az elhamvasztás egészen könnyen sikerül. Azonban nagyon sokszor a tökéletes elhamvasztáshoz több-kevesebb műfogás szükséges. Az egyik fogás abban áll, hogy a fémoxidot, mely szénrészecskéket zárhat be,

3%-os perhydrololdattal nedvesítjük meg, vízfürdőn bepárolgatjuk s újólág addig izzítjuk, míg a szénrészecskék a hamúból teljesen eltűnnek.

Lehet olyképpen is eljárni, hogy az izzítás után fennmaradó hamút kilúgozzuk, miáltal a könnyen illanó fémet kioldjuk, a nem oldódó fémvegyületeket pedig, a melyek nem is könnyen illanók, bátrabban izzíthatjuk. A kilúgozás végett a csészében levő anyagot egymásután többször forró vízzel öntjük le és az oldatot a hamútól mentes szűrőpapiroson átszűrjük. Ha a kilúgozást jól megválasztott időben végezzük, a *szüredék víztiszta*. Ha az oldat barnás színű, azt jelenti, hogy az elhamvasztás nem volt teljes. Ily esetekben mind a szüredéket, mind a szűrőpapirost a platinacsészébe visszatesszük a folyadékot elpárolgatjuk, s újólág kiizzítjuk. Ha a kilúgozott vonadék tiszta, színtelen, a benne levő fémgyökök feldolgozására már félretehetjük, míg a szűrőt a rajta levő anyagokkal együtt a csészébe visszatesszük, kiszáritjuk, azután pedig mindaddig izzítjuk, míg a szén teljesen eltűnik.



36. rajz.

A végül fennmaradó hamút sósavban, vagy salétromsavban feloldjuk és benne a fémes gyököket az ásványi anyagok mennyiségi elemzésének módszerei szerint határozzuk meg.

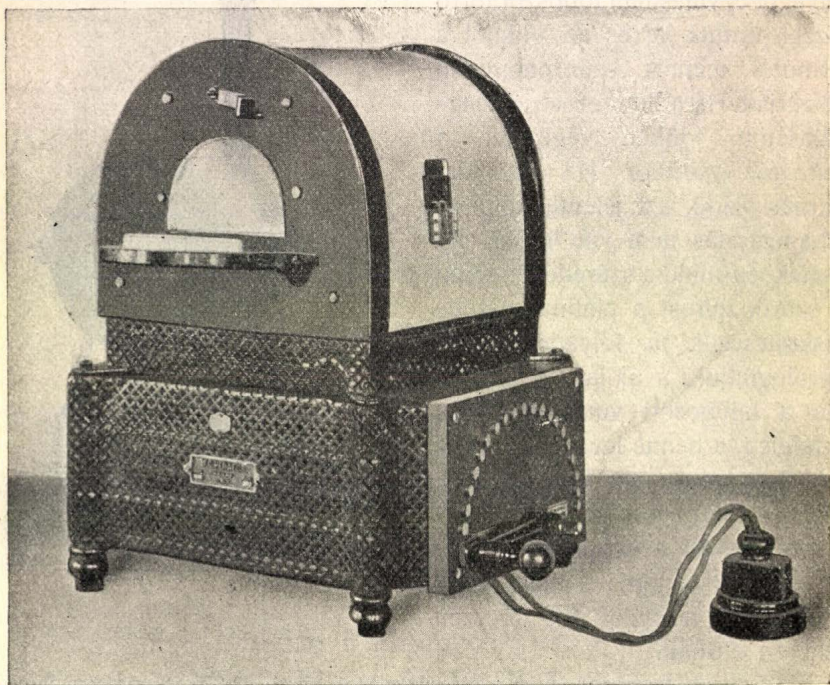
2. A nedves úton való feltárás.

A nem tökéletesen hőt álló alkálifémek: *kálium, nátrium, rubidium, caesium, lithium, strontium*; valamint a rendkívül finom eloszlású oxidokat létesítő fémek: *zink, cadmium, magnesium, titán* és *thorium* továbbá a *higany* meghatározására ajánlatosabb a nedves úton való feltárás, mely különben nem csupán ezeknek a fémeknek, hanem a már előzőleg tárgyaltnak meghatározására is jól alkalmazható.

A nagyszámú, ezt a célt szolgáló módszerek közt a Neumann-féle a legszabatosabb, mely elroncsolásra *kénsav-salétromsav* elegyet ír elő, melynek hatására a fémtartalmú szénvegyületek elroncsolódnak, miközben a fémes részük szulfátként az oldatban marad.

Berendezés.

A nedves úton való feltáráshoz ferdénálló, gömbölyű fenekű s $\frac{3}{4}$ literes lombikot használunk, a melynek a nyílásába kicsiny tölcsért illesztünk. (Lásd a 38. sz. rajzot.) Még czélszerűbb, ha a lombik felett üveg- vagy porcellángyűrűben csapos tölcsér lóg, kapilláris-cseppentővel s azonkívül lefutásában térdszerűen kétszer hajlottan (39. ábra), úgy



37. rajz.

hogy a tölcsér és a csap nem a lombik felett, hanem attól oldalt foglal helyet. A lombik Babó-féle lemezen, vagy ázbesztes drótszöveten nyugszik.

A feltárási savelegyet egyenlő rész tömény kénsav és 1:4 fajsúlyú salétromsav elegye.

A módszer kivitele.

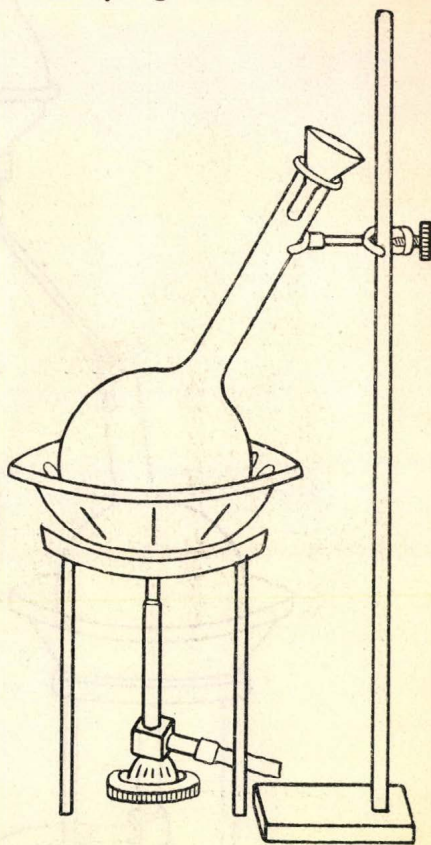
Az anyagból 5—10 g.-ot mérünk le a feltárási lombikba; rá 5—10 cm³ savelegyet öntünk és mérsékelt nagyságú lánggal, jól szellőző fülkében, hevítjük. Mihelyt a barna színű gőzök fejlődése mérséklődik, újabb lemért savmennyiséget csepegtetünk a lombikba s ezt addig folytatjuk, míg a reakció hevessége és a barna gőzök fejlődése csökken. Annak megállapítására, vajjon a szerves anyag elroncsolódott-e, a savelegyet

becsepegtetését rövid időre félbeszakítjuk, a hevítést azonban mindaddig folytatjuk, a míg a barna gőzök teljesen eltűnnek.

Közben megfigyeljük, vajjon a lombikban levő folyadék sötétebbé válik-e, vagy egészen megfeketedik-e? Ha e színváltozásnak valamelyike bekövetkeznék, újabb savmennyiséget folytatunk a lombikba s az előbbi próbát addig ismételjük, a míg a barna gőzök fejlődése megszűnésével a folyadék fehérré, vagy legalább is halványsárgássá változott, s ezt a

színt további 10 perces hevítés után sem veszti el. Ha ez bekövetkezett, a feltárás is kész. Ezek után a reakciós tömeget, háromszor annyi vízzel elegyítjük, mint a mennyi volt az alkalmazott savelegy, s tovább forraljuk, hogy a képződött nitroxylkénsavat elroncsoljuk; azután ismét felhígítva vízzel, a benne levő fémgyököket a szokásos módon határozzuk meg. A módszer sikerülésének első feltétele, hogy a reakciós tömeget túl-erősen ne hevítsük, különben a salétromsav tekintélyes része elillan, a nélkül, hogy oxidált volna; az újabb savelegy hozzáfolytatására pedig a salétromsav koncentrációja folyton csökken, olyannyira, hogy erőlyes oxidációra már nem alkalmas. Ez okból, ha a feltárás körülbelül 30 cm^3 savmennyiséggel nem sikerülne, akkor a savelegy helyett pusztán salétromsavat csepegtessünk a reakciós tömegre, — a mi semmiesetre sem árthat, mint-hogy a salétromsav, valamint a

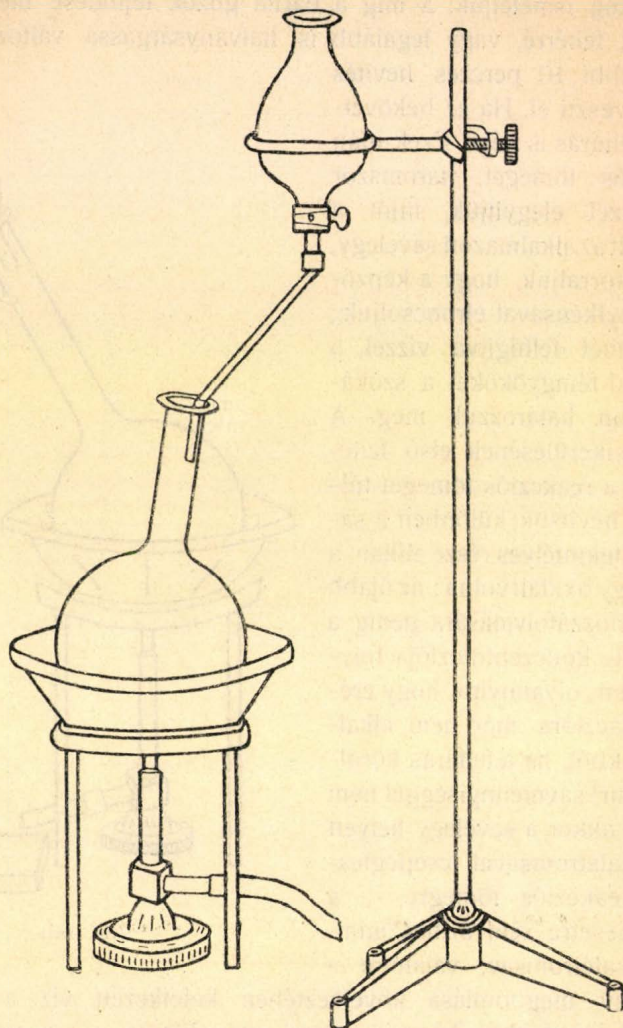
salétromsav megbomlása következtében keletkezett víz a rendszerből forralással mindenkor könnyű szerrel eltávolítható — s ezt mindaddig folytassuk, a míg a feltárást befejeztük. Csupán arra vigyázzunk, hogy a szüntelen becsepegő salétromsav a kénsavat túl ne hígítsa, mi a víz-elvonó sajátságát erőteljesen csökkentené. Ezt a kellemetlen hatást azonban könnyű szerrel elkerülhetjük, ha $5\text{--}10\text{ cm}^3$ salétromsav becsepegtetése után, az oxidáció befejeztével, a reakciós tömeget erősen felforraljuk, mi által a fölös vizet eltávolítjuk.



38. rajz.

II. Különleges módszerek.

Az előzőekben ismertetett általánosan használható módszereken kívül a következőkben még néhány fémnek különleges esetekben való meghatározására szolgáló módszert ismertetek.



39. rajz.

Illanó szénvegyületekben a nem illanó fémes alkotórész meghatározása.

I. Az *aluminium*-, a *beryllium*-, a *bismuth*-, a *vastartalmú* illanó szénvegyületekben, valamint a *thallium*- és *tellurtartalmú* szerves vegyületekben a *fémes alkotórészt* a legczélszerűbb bombacsőben, Carius

módszere szerint határozni meg. A meghatározáshoz a vizsgálandó anyag fémtartalmához mérten 0·2—0·5 g. rendszerint elégséges. Az elemzés kivételében teljesen azonos azzal, a melyet a kén meghatározására szolgáló módszerek között az 51. sz. oldalon ismertettem.

II. Az *arany*-tartalmú illanó szénvegyületekben a fémes alkotórészt akként határozhatjuk meg, hogy az elemzendő anyagból 0·5—1·0 g.-ot nagyobb porcellántégelyben 10—15 cm³ chloroformban oldjuk, vagy ha oldhatatlan volna, csupán rétegezzük, azután 10%-os brómos chloroformból 10—15 cm³-rel elegyítjük, majd vízfürdőn a chloroformot elpárologtatjuk. A visszamaradó részt kiizzítjuk, újlag feloldjuk s az oldatból az aranyat fémes állapotban választjuk le.

III. Az *ón*-tartalmú, nehezen illanó szénvegyületekben az ónt akként határozhatjuk meg, hogy az elemzendő anyagból 0·5—1·0 g.-ot lemérve, 8—10 g. víztől mentes nátriumcarbonáttal és 2—3 g. salétrommal ezüsttégelyben gondosan elkeverjük, azután a 43. sz. oldalon ismertett módon összeolvasztjuk, az olvadékot vízben oldjuk, salétromsavval közömbösítjük, egy ideig forraljuk, a kiváltott csapadékot a szokásos módon szűrőre gyűjtjük, kimossuk s megszáritva előkészítjük a mérlegelésre.

Az ónt könnyen illanó vegyületeiben úgy határozhatjuk meg, hogy ezeket bombacsőben tömény sósavval (0·2 g. anyag, 5 cm³ sósav) 120 C. hőfokon, 12—18 óra hosszat hevítjük, a lehült csövet kinyitjuk, tartalmát platinacsészében levő vízbe öntjük, nátriumcarbonáttal közömbösítjük, bepárologtatjuk és kiizzítjuk. Majd vízzel kioldjuk, az oldatot csapadékostól főzőpohárba mossuk, ott salétromsavval éppen közömbösítjük, azután az eljárást a már előbb ismertett módon befejezzük.

IV. A *rezet* illanó szénvegyületekben úgy határozhatjuk meg, hogy a vegyületet (0·5—1·0 g.) hidegen Rose-féle téglében hidrogénsulfid hatásának tesszük ki, 15—20 percz múlva az összes réz rendszerint rézsulfiddá alakul s ezután kezdjük az anyagot óvatosan hevíteni, hogy a szerves anyagot elűzzük. A hidrogénsulfiddal való elbánást természetesen nem szabad abba hagyni. Az így létesített vegyületet ismert eljárással meghatározható alakba juttatjuk.

Az illanó fémes alkotórészek meghatározása.

I. Az *antimont* és az *arzént* legczélszerűebben a Brügelmann-féle eljárás szerint határozhatjuk meg.¹ E szerint az elemzendő anyagot calciumoxiddal, vagy nátronmészszel elegyítjük és szokásos módon oxigénáramban elégetjük. Eltérés csupán abban van, hogy calciumoxid-

¹ A módszer részletes leírása a 52. sz. oldalon.

réteget az ázbesztrétegtől nem platinával, hanem üvegcseréppel különítjük el, hogy a platina tönkremenetelét elkerüljük.

Az égetés befejeztével a cső tartalmát sósavban oldjuk, megsűrjük, s hidrogénsulfidot hajtunk bele. Ha a leválat csapadék antimontrisulfid, akkor füstölgő salétromsavval antimonosavas antimonoxiddá alakítjuk át, s mint ilyet határozzuk meg; ha arzénsulfiddal van dolgunk, akkor ezt előkészítjük, hogy magnesiumchloriddal választhassuk le.

Használhatjuk Messinger¹ módszerét is, melynél az elemzendő anyagból 0.2—0.3 g.-ot kisebb csőben lemérve, néhány gramm chrómsavval elegyítjük, majd 200—250 cm³-es visszafolyó hűtővel felszerelt lombikba teszszük és a visszafolyós hűtőn át 10 cm³ 66%-os kénsavat öntve rá, enyhén hevítjük. Egy óráig tartó hevítés után az oldatot lehűtjük; ha antimont tartalmazna, fölös káliumhydroxiddal és káliumsulfiddal elegyítve, fél órán át újból forraljuk s az oldatból az antimont legegyszerűbben elektrolitikus úton választjuk le, míg az arzént az előbb ismertetett módon határozzuk meg.

II. A *higanyt* egyidejűleg a szénnel és hidrogénnel Frankland és Duppa szerint a következőképpen határozhatjuk meg. Az égetőcső elejét 8—10 cm. hosszúságban keskeny csővé húzzuk ki, úgy hogy az égetőcsövet a calciumchloridos csővel közvetlenül köthessük össze. Néhány cm-rel beljebb az égetőcsövet ismét kihúzzuk s a két megkeskenyített részt meghajlítjuk, még pedig úgy, hogy a higany és a víz összegyűjtésére „U” alakú cső keletkezzék, melyet vízbe állítva, állandóan hidegen tartunk.

A rézoxiddal végzett égetést levegő átáramoltatása közben fejezzük be, a rézoxidréteghez legközelebb fekvő csőrészt a kemenczéből kissé kiemeljük s azután az abban lecsapódott higanycseppeket az „U” alakú gyűjtőcsőbe hajtjuk át, a csövet e helyen leolvasztjuk. A calciumchloridos és káliumhydroxidos tekét a csőről levéve, helyükre másik calciumchloridos csövet erősítünk, melynek végét jól működő légszivattyúval kötjük össze s a csőből egy órán keresztül a levegőt kiszivattyúzzuk, minek következtében az „U” alakú csőből a víz a calciumchloridos csőbe párolog át a nélkül, hogy szükség lett volna melegítésre. A kiszáritott „U” alakú csövet lemérjük, majd a benne levő higanyt kiűzve, újra mérlegeljük. A két mérés közötti különbség a higany mennyiségét adja. Ha *higanyt* esetlegesen jelenlevő *halogénnel* (chlór és bróm) egyidejűleg akarnánk meghatározni, az égetőcsövet a *rézoxid* helyett *calcium-oxiddal* töltjük meg, a melyet halogéntől mentes ázbesztdugóval tömitünk. Míg az égetőcsövet, hasonlóan az előzőhöz, a nyitott végén ugyancsak

¹ Bővebben az 51. sz. oldalon.

U-alakúra húzzuk ki. Magát az elégetést az előzőkben már ismertetett módon hajtjuk végre.

Higanyt és egyúttal jódot is tartalmazó vegyületekben a higany ugyancsak *calciumoxiddal* és pedig széndioxidos áramban, hevítés és az átpárolgó higany lemerése útján határozhatjuk meg.

Nagyon pontos vizsgálatoknál a higany kis nyomait, melyek az **U**-alakú csőből a hűtés daczára esetleg mégis elpárologhatnak, a cső végébe erősített aranyfüsttel, vagy aranyozott ázbeszttel¹ tarthatjuk vissza, mely a higanynyal amalgámot alkot.

Kéntartalmú valamint *nitrogéntartalmú* vegyületek elemzésekor ez a módszer nem alkalmazható. Ily vegyületeknek *higanytartalmát* a *Neumann-féle* módszerrel lehet meghatározni.

¹ Az aranyozott ázbeszt készítése céljából tömény aranychloridoldatba ázbeszt-fonalakat teszünk, s miután ezek az aranychlorid oldatával teljesen átvódtak, az oldat fölöslegét róluk lecsepegtetjük, majd porcelláncsészében, homokfürdőn az ázbesztet beszáritjuk, miközben hidrogéngázt vezetve föléje, az aranyat teljesen redukáljuk. Ez a művelet körülbelül 15 perczig tart s befejeztével az ázbeszt egyenletesen aranysárga réteggel vonódik be, melyet vízzel jól kimosunk s kiszárítva eltesszük.

Az elemek atómsúlya és logarithmusa.

A z e l e m						
neve	jegye	atóm- súlya	loga- rithmusa	meghatározásának		
				alakja	faktora	loga- rithmusa
Aluminium	Al	27·10	43297	Al ₂ O ₃	0·5303	72455
Argentum	Ag	107·934	03316	AgBr	0·5744	75924
				AgCl	0·7527	87665
				Ag ₂ S	0·8707	93986
Arzén	As	75·0	87506	As ₂ S ₃	0·6093	78480
				Mg ₂ As ₂ O ₇	0·4828	68375
Aurum	Au	197·2	29491	Au		
Baryum	Ba	137·43	13808	BaCO ₃	0·6961	84266
				BaSO ₄	0·5886	76981
Berillum	Be	9·1	95904	BeO	0·3626	55937
Bismuth	Bi	208·5	31911	Bi ₂ O ₃	0·8968	95269
				Bi ₂ S ₃	0·8125	90985
Bór	B	11·0	04139	B ₂ O ₃	0·3143	49732
Bróm	Br	79·960	90287	AgBr	0·4255	62895
Cadmium	Cd	112·4	05077	CdS	0·7779	89090
				CdO	0·8754	94220
Calcium	Ca	40·13	60347	CaCO ₃	0·4008	60291
				CaO	0·7149	85427
				CaSO ₄	0·2947	46493
Carbonium	C	12·0	07918	CO ₂	0·2727	43573
Cerium	Ce	140	14613	Ce ₂ O ₃	0·8537	93129
				CeO ₂	0·8140	91060
Chlór	Cl	35·453	54966	AgCl	0·2473	39315
				Ag	0·3285	51650
Chróm	Cr	52·12	71700	Cr ₂ O ₃	0·6847	83550
				PbCrO ₄	0·1613	20776
Cobalt	Co	59·00	77085	Co ₃ O ₄	0·7344	86595
				CoSO ₄	0·3804	58024
Cuprum	Cu	63·60	80346	CuO	0·7990	90255
				CuS	0·7987	90238
Ferrum	Fe	55·88	74726	Fe ₂ O ₃	0·6996	84482
Fluor	F	19·05	27989	CaF ₂	0·4870	68756
Hydrargyrum	Hg	200·00	30100	Hg ₂ Cl ₂	0·8494	92911
				HgS	0·8618	93541
Hidrogén	H	1·0076	00329	H ₂ O	0·1119	04869
Iridium	Ir	193·0	28556	Ir		
Jód	J	126·85	10329	AgI ₂	0·5403	73263
				PdI ₂	0·7043	89778
Kálium	K	39·15	59273	KClO ₄	0·2825	45097
				K ₂ PtCl ₆	0·1612	20730

Az elemek atómsúlya és logarithmusa.

A z e l e m						
neve	jegye	atóm- súlya	loga- rithmusa	meghatározásának		
				alakja	faktora	loga- rithmusa
Lithium	Li	7·03	84696	Li_2SO_4	0·1272	10446
Magnesium	Mg	24·36	38668	$\begin{cases} \text{MgO} & 0·6036 \\ \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 & 0·2188 \end{cases}$		$\begin{matrix} 78073 \\ 33999 \end{matrix}$
Mangan	Mn	55·0	74036	$\begin{cases} \text{Mn}_3\text{O}_4 & 0·7205 \\ \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 & 0·3873 \\ \text{MnS} & 0·6315 \end{cases}$		$\begin{matrix} 85764 \\ 58807 \\ 80034 \end{matrix}$
Molybdén	Mo	96·0	98227	$\begin{cases} \text{MoO}_3 & 0·6667 \\ \text{MoS}_2 & 0·5996 \end{cases}$		$\begin{matrix} 82391 \\ 77788 \end{matrix}$
Nátrium	Na	23·05	36267	$\begin{cases} \text{NaCl} & 0·3940 \\ \text{NaSO}_4 & 0·3243 \end{cases}$		$\begin{matrix} 59551 \\ 51092 \end{matrix}$
Nikkel	Ni	58·70	76864	NiO	0·7858	89532
Nitrogén	N	14·04	14737	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	0·06329	80131
Palladium	Pd	106·5	0·2735	Pd		
Phosphor	P	31·0	49136	$\begin{cases} \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O} & 0·2784 \\ \text{P}_2\text{O}_5:24\text{MO}_3 & 0·01723 \end{cases}$		$\begin{matrix} 44467 \\ 23633 \end{matrix}$
Platina	Pt	194·8	28959	Pt		
Plumbum	Pb	206·91	31578	$\begin{cases} \text{PbCrO}_4 & 0·6405 \\ \text{PbO} & 0·9282 \\ \text{PbO}_2 & 0·8660 \\ \text{PbS} & 0·8658 \\ \text{PbSO}_4 & 0·6829 \end{cases}$		$\begin{matrix} 80654 \\ 96765 \\ 93754 \\ 93743 \\ 83438 \end{matrix}$
				Se		
Selen	Se	79·2	89873	Se		
Silicium	Si	28·4	45332	SiO_2	0·4702	67228
Stannum	Sn	119·0	07555	SnO_2	0·7881	89657
Stibium	Sb	120·2	07990	$\begin{cases} \text{Sb}_2\text{O}_4 & 0·7898 \\ \text{Sb}_2\text{S}_3 & 0·7142 \\ \text{Sb}_2\text{S}_5 & 0·5999 \end{cases}$		$\begin{matrix} 89749 \\ 85382 \\ 77811 \end{matrix}$
				$\begin{cases} \text{SrCO}_3 & 0·5939 \\ \text{SrSO}_4 & 0·4771 \end{cases}$		$\begin{matrix} 77350 \\ 67859 \end{matrix}$
Strontium	Sr	87·64	94270	$\begin{cases} \text{SrCO}_3 & 0·5939 \\ \text{SrSO}_4 & 0·4771 \end{cases}$		$\begin{matrix} 77350 \\ 67859 \end{matrix}$
Sulfur	S	32·06	50596	BaSO_4	0·1373	13769
Tellur	Te	127·6	10585	Te		
Thallium	Tl	204·1	30984	Th		
Thorium	Th	232·5	36642	ThO_2	0·8790	94399
Titan	Ti	48·14	68251	TiO_2	0·6007	77866
Uran	U	238·5	37749	$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	0·7511	87568
Wolfram	W	184·0	26482	WO_3	0·7931	89933
Zink	Zn	65·40	81558	ZnO	0·8035	0·90496

Szén-, hidrogén- és oxigéntartalmú vegyületek.

I. Az alkoholok minőségi meghatározása.

Általános reakciók.

Reakció acetylchloriddal.

Az alkoholokat jellemzi, hogy

1. *Acetylchloriddal* közömbös vegyhatású, olajszerű, éteres szagú, avagy jól kristályosodó, szilárd halmazállapotú, vízben oldhatatlan származékokat, *ecetsavésztereket* létesítenek.

A reakció egyenlete:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + CH_3 \cdot CO \cdot Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + HC$
tehát melléktermékkül hydrogénchlorid keletkezik, melyet, hogy ne zavarjon, alkalmas anyagokkal kötünk meg.

Denniger módszere.

a) E célra legalkalmasabbak a harmadrendű bázisok, a pyridin s a chinolin, miért is a reakziót legcélyszerűbben akként végezzük, hogy az alkoholból 1 g.-ot 5—10-szeres mennyiségű pyridinben oldjuk s hűtés közben cseppenként fölös acetylchloriddal ($1\frac{1}{2}$ —2 g.) elegyítjük, legalább 12 óra hosszat közönséges hőfokon állani hagyjuk, ezután hűtés közben 200—250 g. 5%-os kénsavba öntjük, ecetsavéterek kristályos csapadék, vagy olajszerű, vizen uszó réteggként válnak ki s ez által könnyű szerrel elkülöníthetők.

Claisen módszere.

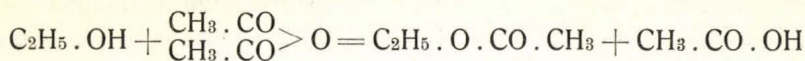
b) A reakciónál keletkezett sósavat pyridin helyett nátriumcarbonáttal, vagy káliumcarbonáttal is megköthetjük, midőn a következő egyenlet értelmében:

$CH_3 \cdot OH + CH_3CO \cdot Cl + K_2CO_3 = CH_3 \cdot OCO \cdot CH_3 + KHCO_3 + KCl$
összetett éter, alkálihydrocarbonát és alkálifémchlorid keletkezik.

A reakció kivitelére az alkoholból 1 g.-ot 2—3-szoros mennyiségű éterben, vagy benzolban oldjuk, 2—3 g. víztől mentes alkálifémcarbonáttal és 2—3 g. acetylchloriddal elegyítjük s visszafolyós hűtővel fölszerelt lombikban forraljuk. A reakció befejeztével (1—2 óra) a reakciótermékeket vízzel összerázzuk, a lúgos réteget elkülönítjük és a keletkezett összetett éter elkülönítése céljából a fölös étert levegőn elpárolgatjuk.

Reakció ecetsavanhydriddel.

2. *Ecetsavanhydriddel* az acetylchloridhoz hasonlóan ugyancsak *ecetsavészterek* keletkeznek

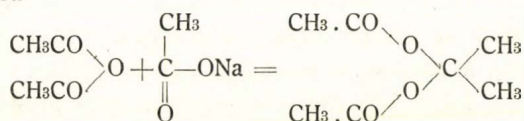


E kémlelés kivitele különbözőképpen történhet:

Liebermann módszere.

a) Az egyik mód az, hogy a vizsgálandó anyagból 1—2 g.-ot ugyanannyi frissen olvasztott, azután porított, víztől mentes nátriumacetáttal s 5—10 g. ecetsavanhydriddel, visszafolyós hűtővel felszerelt lombikban, 4—5 óra hosszat főzzük; azután fölös mennyiségű, forrásban levő vízbe öntjük s huzamosabb ideig állani hagyjuk, hogy a reakcióban részt nem vett fölös anhydrid elbomoljék és a keletkezett összetett éter kiváljék.

A nátriumacetát alkalmazásának az a célja, hogy a reakciót gyorsítsa. Némelyek a hatást annak tulajdonítják, hogy a nátriumacetát és az ecetsavanhydrid egymásra hatása következtében olyan addicziós termék keletkezik, a mely reakcióra alkalmasabb mint az ecetsavanhydrid

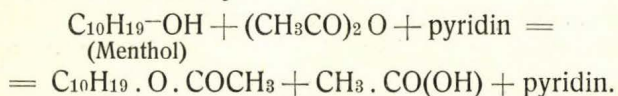


a mely hydroxyltartalmú vegyületekkel könnyen létesít ecetsavat, nátriumacetátot és acetylzármazékot. Valószínű azonban, hogy a kedvező hatást csak az idézi elő, hogy a nátriumacetát az ecetsavanhydridben a nyomokban mindenkor jelenlevő nedvességet megköti és az anhydrid forráspontját tetemesen emeli.

A nátriumacetát helyett, egyébként egy-két csepp tömény kénsavat, vagy babszemnyi frissen olvasztott zinkchloridot is jól használhatunk, sőt ezek hozzákeverésével, egyes esetekben, még a forralás is fölöslegessé válik.

Verley-Bölsing módszere.

b) Lehet *ecetsavanhydrid* és *pyridin* elegyével is czélt érni, mi különösen azért kedvező, mert az összetett éter keletkezésével kapcsolatosan létrejövő ecetsav, a pyridinnel közömbös sóvá egyesül, mi a hidrolízis okozta hatást kizárja.



A reakcióra az olyan elegy legajánlatosabb, a mely 120 g. ecetsavanhydridből s 880 g. pyridinből áll. A reakciót pedig akként végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból 1—2 g.-ot, ez elegyből 25—50 g.-ot elegyítünk s visszafolyós hűtővel fölszerelt lombikban $1/2$ —1 óráig forraljuk, az elegyet fölös, 10%-os hideg kénsavba öntjük, hogy a fölös acylozó anyag szétessék és a keletkezett összetett éter pedig kiváljék.

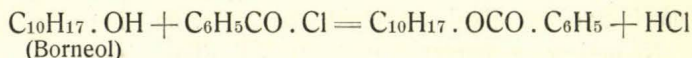
Savkötőként a pyridin helyett más harmadrendű bázis, miként a *chinolin*, *dimethylanilin* stb. is jól értékesíthető.

Hasonlóképpen hatnak alkoholokra az ecetsav homologjai:

3. a *propionsav*, 4. a *vajsav*, 5 *palmitinsav* stb., valamint helyettesítési termékei: 6. a *monochloreccetsav*, 7. a *monobromecetsav* stb. *chloridjai* illetve *anhydridjei*.

Reakció benzoylchloriddal.

8. *Benzoylchloriddal* a vízben oldhatatlan olajszerű, vagy szilárd halmazállapotú s jól kristályosodó *benzoecavéterek* származnak.



Schotten-Baumann módszere.

A kémlelés kivitelére a vizsgálandó anyagból kb. egy g.-ot kémszőben, 10—15 cm³ 10%-os nátronlúgban oldunk, majd szüntelen rázogatós közben cseppenként 2—3 cm³ benzoylchloriddal elegyítjük s folytatólag addig rázzuk, míg a benzoylchlorid sajátos szúros szaga teljesen eltűnik s az összetett éter a lúgos oldatból olajszerűen, vagy kristályosan kiválik.

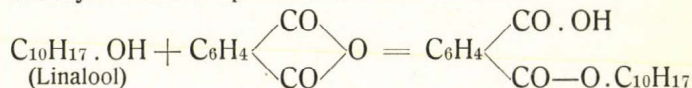
A reakciónál keletkező sósav megkötésére pyridint, vagy más harmadrendű bázist, például dimethyl- vagy diaethylanilint, chinolint esetleg kálium- vagy nátriumcarbonátot is használhatunk. (A reakció végrehajtását l. a 70. sz. oldalon.)

A benzoylchloridhoz hasonlóan viselkednek a benzoecav helyettesítési termékei¹, nevezetesen 9. a p. brómbenzoylchlorid, 10. a m. nitrobenzoylchlorid, valamint 11. a p. nitrobenzoylchlorid, 12. továbbá a benzolsulfochlorid, 13. valamint a p. toluolsulfochlorid is.

Az ezekkel való kémlelésekhez a Schotten-Baumann-féle, avagy a a pyridines módszer használható.

Reakció phtalsavanhydriddel.

14. *Phtalsavanhydriddel* lúgokban, s alkálifémcarbonátokban egyaránt oldható savanyú összetett *phtalsavéterek* létesülnek:



¹ E kémszerek előállítását l. a függelékben.

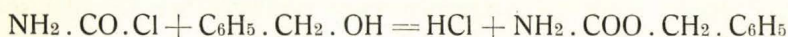
A reakció kivitelének általános módja, hogy a vizsgálandó alkoholból 1 g.-ot, vagy ugyanannyit benzollal felhígítva, 2—3 g. phtalsavanhydriddel elegyítjük s vízfürdőn körülbelül $\frac{1}{2}$ —1 óra hosszat melegítjük, majd 100—150 cm³ normális nátronlúgba öntjük, éterrel összerázzuk, hogy a fölös phtalsavanhydrid, valamint a reakcióban részt nem vett anyagok elváljanak. Az alkohol a phtalsavhoz kötve mint savanyú összetett éter a lúgban van és sósavval felszabadítható, esetleg salétromsavval való túltelítés után ezüstnitráttal, mint ezüstsó, vagy ólomaczetáttal, mint ólomsó leválasztható.

Még czélszerűbb az alkohol helyett az alkoholátot használni, mert ilyenkor a savanyú éter helyett a savanyú éter sója keletkezik.

A phtalsavanhydridhez hasonlóan viselkednek más orthodicarbonsavak, nevezetesen: 15. a kámforsav-, valamint 16. a borostyánkősavanhidride is.

Reakció chlórcarbammiddal.

17. Chlorcarbammiddal



egyenlet szerint jól kristályosodó urethánok keletkeznek.

Gattermann módszere.

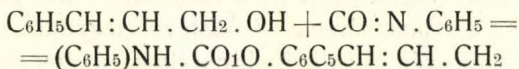
A reakció kivitelére a vizsgálandó anyagból körülbelül egy grammot 5—10 cm³ éterrel hígítjuk, 1 $\frac{1}{2}$ —2 g. chlorcarbammiddal egyesítjük, azután állani hagyjuk, esetleg vízfürdőn, visszafolyós hűtővel felszerelt lombikban egyideig forraljuk, majd lehűtjük, mire a keletkezett éter rendszerint kristályosan kiválik.

Oldószerként éter helyett pyridin is alkalmazható, annál is inkább, minthogy a reakció folyamán keletkezett sósavat egyúttal meg is köti. Hasonlóan hat alkoholokra a

18. Diphenylcarbamidchlorid is.

Reakció phenylisocyanáttal.

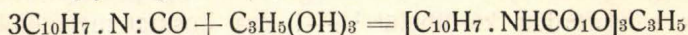
19. Phenylisocyanáttal carbaminsavéterekké kondenzálódnak.



Ezek a vegyületek a közönséges oldószerekben rendszerint oldhatatlanok s könnyen kristályosodnak. A reakció kivitele úgy történik, hogy a vizsgálandó anyagból 1 g.-ot kémcsőben, 1 $\frac{1}{2}$ —2 g. phenylisocyanáttal elegyítünk, azután vízfürdőn addig melegítjük, míg kristályosan meg nem mered. Ennek bekövetkeztével a kristályos tömeget éterrel kimossuk, hogy a reakcióban részt nem vett isocyanátot eltávolítsuk.

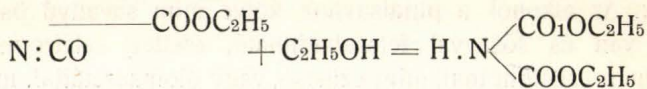
A phenylisocyanathoz hasonlóan hat:

20. a *naftylisocyanat*



valamint:

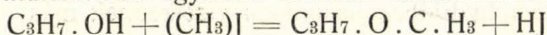
21. a *carboxaethylisocyanat* is



Reakció alkylhaloidokkal stb.

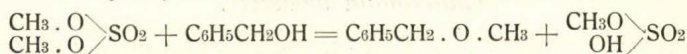
Jellemző sajátága az alkoholoknak az is, hogy

22. *alkylhaloidokkal* egyszerű éterekké alakulnak át:



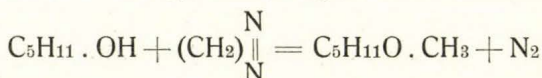
A reakció megvalósítható, ha az alkoholból 3—5 g.-ot, vagy az alkoholtartalmú anyagokból egyenértékű mennyiséget mindenekelőtt kálium- vagy nátriumalkoholátokká (előállításukat lásd lennebb) alakítunk át, azután fölös methyljodiddal, vagy aethyljodiddal elegyítve, visszafolyós hűtővel ellátott edényben, vagy beforrasztott üvegcsőben (bombacsőben) mindaddig hevítjük (3—4 óra hosszat), míg a kivett próbából az alkoholát teljesen el nem tűnt.

23. *Dimethylsulfáttal* szintén alkylszármazékok keletkeznek.



A reakció kivitele céljából a vizsgálandó anyagból 1 g.-ot, 10-szer annyi, 10%-os nátriumhydroxidban oldjuk, vagy szétoszlatjuk és 2—3 g. dimethylsulfáttal, folytonos rázogatas közben, cseppenkint elegyítjük, esetleg a reakció elősegítése végett, vízfürdőn enyhén melegítjük, mire az alkylszármazékok rendszerint csakhamar kiválnak. Ha a dimethylsulfátot fölös mennyiségben alkalmaztuk volna, ezt vízfürdőn nátriumhydroxiddal melegítve, elbontjuk.

24. *Diazomethánnal* ugyancsak alkyléterek keletkeznek:



A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagot 10-szer annyi éterben oldjuk és a diazomethán éteres oldatával elegyítjük, mire csakhamar, élénken fejlődik a nitrogén. Az alkylszármazékokat az éter elpárologatásával különíthetjük el.

Reakció fémes nátriummal.

25. Az alkoholok éteres, vagy benzolos oldatban *fémes káliummal*, vagy *nátriummal* elegyítve, *hidrogénfejlődés közben alkoholátokat* létesítenek.



Ha valamely szerves vegyületet arra vizsgálunk, hogy alkohol-e, akkor úgy járunk el, hogy belőle 0.4—0.5 g.-ot 10 cm³ víztől mentes benzolban, vagy éterben feloldunk, azután mintegy 0.5 g. fémes nátrium-dróttal elegyítjük, mire alkohol jelenlétében, a hidrogénfejlődés, rendszerint már közönséges hőmérsékleten megindul; de gyakran az elegyet huzamosabb ideig vízfürdőn kell forralni.

Reakció alkylmagneziumhaloidokkal.

26. Az alkoholokra jellemző továbbá, hogy a CH₃MgJ és hasonló összetételű magnéziumvegyületekkel



egyenlet szerint, *szénhidrogéneket* létesítenek.

Az alkoholra vizsgálandó, előzőleg teljesen kiszárított anyagból 1—1.5 g.-ot, a fölöslegben alkalmazott methylszármazékokkal elegyítjük, mire methán keletkezik. A hydroxyltól mentes anyagok nem fejlesztenek gázt. (Lásd bővebben a mennyiségi módszerek között.)

Reakció Bittó kémszerével.

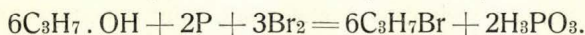
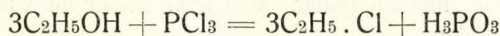
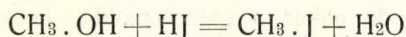
Egyvegyértékű alkoholok Bittó módszerével elegyítve, élénkvörös, vagy ibolya színeződést öltenek.

A több vegyértékű alkoholok, valamint a phenolok zöldeskékre színeződnek, a festék utóbb vöröses-ibolya színű pelyhek kiválása közben sárgába csap át.

A kémleléskor a vizsgálandó anyag oldatából néhány cm³-t 1—2 cm³ methylibolyaoldattal (1:2000) és 1/2—1 cm³ tömény alkálifém polysulfid oldatával kell elegyítenünk.

Reakció hidrogénhaloidokkal, phosphorhaloidokkal stb.

28. Az alkoholokra jellemző, hogy *hidrogénhaloidokkal, phosphorhaloidokkal*, úgyszintén *vörös phosphorral, meg szabad halogénnel alkylhaloidokat* létesítenek, azaz: a hydroxylgyököt halogénnel helyettesíthetjük.



A chlór- és brómszármazékok előállítása céljából, 1—2 g. vizsgálandó anyagot 1 1/2—2 g. phosphortrichloriddal, vagy phosphorpentachlo-

riddal, esetleg borsószem-nagyságú vörös phosphorral és cm^3 -nyi brómmal elegyítjük és enyhén melegítve, forraljuk. Ezután a termékeket főlös vízbe öntjük, hogy a keletkezett alkylhaloidokat a melléktermékektől, valamint a főlös chlorozó, illetőleg brómozó anyagoktól elválaszthassuk. A vizes oldatot esetleg híg kénessavval megsavanyítjuk (szabad bróm alkalmazása esetében), hogy a főlös brómot vízben könnyen oldódó hidrogénbromiddá alakítsuk át.

A jódszármazékok előállítására végett, 1—2 g.-ot az anyagból 4—5 cm^3 tömény hidrogénjodidsavval elegyítünk, 1 $\frac{1}{2}$ —2 óráig forraljuk; vagy pedig borsószem-nagyságú vörös phosphorral és grammnyi jóddal elegyítve, mintegy két órán át, parafinfüldőben, élénken forraljuk, azután vízbe öntjük, melybe, hogy a főlös jód könnyebben feloldódjék, kevés kálium-jodidot oldunk.

Gyakran ajánlatos a reakciót valamely közömbös oldószerben, pl. benzinben, chloroformban, vagy széntetrachloridban hajtani végre, hogy a phosphorhaloidok erőlyes vizet megkötő tehetségét gyengítsük. Különösen szükséges ez másodrendű, de még inkább harmadrendű alkoholok jelenlétében, melyek különösen hajlandók, hogy a víz elemeit elveszítsék.

Különleges reakciók.

Az előzőekben ismertetett általános reakciókon kívül az alkoholoknak, rendőségük szerint még néhány különleges reakciója is van, melyeket nem annyira elemzéseknél, mint inkább szerkezeti vizsgálatoknál alkalmazunk.

Reakció oxidáló anyagokkal.

29. *Oxidáló anyagok, főként chrómsav, káliumchromát és kénsav, chromylchlorid, mangánperoxid* meg kénsav hatására az első-, másod- vagy harmadrendű alkoholok, minőségük szerint, aldehidekké, vagy ketonokká oxidálódnak.

Az elsőrendű alkoholokból, a molekulában ugyanannyi szénatómot tartalmazó aldehidek, a másodrendű alkoholokból a molekulában ugyanannyi szénatómot tartalmazó ketónok keletkeznek; a harmadrendű alkoholokból szintén ketónok keletkeznek, de ekkor a szénatómokból képzelt láncz szétszakad, mi által a ketónok molekulájában kevesebb szénatóm van, mint volt az alkohol molekulájában.

Az elsőrendű alkoholokból keletkezett aldehidek tovább oxidálva, annyi szénatómot tartalmazó carbonsavvá alakulnak, mint a mennyi volt az alkoholban; a másod-, valamint a harmadrendű alkoholokból keletkező ketónokból pedig olyan carbonsavak keletkeznek, melyeknek molekulájában kevesebb szénatóm van, mint volt az alkohol molekulájában.

Az első-, másod- és harmadrendű alkoholoknak az oxidáló anyagokkal szemben tanúsított eltérő viselkedése e vegyületek szerkezetében leli magyarázatát. Az oxidáló anyagok hatásának ugyanis azok a hidrogénatomok állanak ellen legkevésbé, a melyek ugyanazzal a szénatómmal vannak egyesülve, a melylyel a hydroxylgyök kapcsolatos. Minthogy pedig ugyanazzal a szénatómmal két hydroxylgyök egyidejűleg egyesülve nem lehet, az oxidálásnak az lesz a következménye, hogy a molekulából a víz elemei kiválnak, mi által az elsőrendű alkoholokból aldehidek, a másodrendűekből ketónok és a harmadrendűekből is, a szénláncz szétszakadása következtében, szintén ketónok keletkeznek.

Az oxidáló anyag további hatására az aldehidekből, hasonló okok miatt, ugyanannyi szénatómtartalmú carbonsavak keletkeznek. A másodrendű alkoholokból létesült ketónokból a szénláncz egyszer bekövetkező szétszakadása miatt két carbonsav létesül. A harmadrendű alkoholokból a szénláncz szétszakadása következtében létesült ketónok pedig carbonsavakká csakis úgy oxidálódnak, hogy az eredeti szénláncz újolag szétszakad.

Az oxidációt úgy végezzük, hogy az alkoholokat fölös, 20—30-szoros mennyiségű vízben oldjuk, esetleg szétosztjuk, azután szüntelen rázogatós közben addig elegyítjük 3—5%-os chrómsav vizes, vagy eczetsavas oldatával, míg az oldat állandóan vörös színt ölt. Ha ez bekövetkezett, a keletkezett aldehidet, vagy ketont nátriumbisulfittal, phenylhydrázzinnal, semicarbaziddal különítjük el. (Lásd részletesen az aldehidek és ketonok minőségi felismerésére szolgáló módszerek között.)

b) A chrómsav helyett használhatjuk a kálium- vagy nátriumbichromát és kénsav híg, vizes oldatát is; ilyenkor azonban az aldehideket és ketónokat a keletkezés pillanatában az elegyhez kevert nátriumbisulfittal, vagy naphthionsavval kell megkötnünk, hogy carbonsavakká ne oxidálódjának.

Reakció Nessler kémszerével.

Oxidáló anyagok iránti viselkedésükből kifolyólag

30. Nessler kémszerét¹ az első- és másodrendű alkoholok redukálják, a harmadrendűek ellenben változatlanul hagyják.

Reakció V. Meyer kémszerével.

31. Az első-, másod- és harmadrendű alkoholok megkülönböztetésére felhasználhatjuk még az alkylhaloidok közvetítésével létesített nitroszármazékok viselkedését salétromossavval szemben.

Ha pl. valamely elsőrendű alkoholból előállított alkyljodidból 0.5—1.0 g.-ot 2 g. ezüstnitrittel elegyítünk és kis retortából ledesztilláljuk, azután a páradékhoz babszem-nagyságú káliumnitrítből 10 cm³ tömény káliumhydroxidos oldatot s 1—2 csepp hígított kénsavat öntünk

¹ Előállítása a kémszerek között.

az oldat megsavanyítása alkalmával, eltűnő vérvörös színeződés áll elő, melyet a keletkezett és alkalifémsóik alakjában élénkvrös színű nitrólsavak idéznek elő.

Ha azonban valamely másodrendű alkoholból előállított nitroszarmazékot hasonló módon salétromossav hatásának vetünk alá, akkor átmenőleg megjelenő kék színeződés mellett, vízben oldhatatlan, közömbös kémhatású, szilárd állapotban színtelen, oldatokban vagy olvasztott állapotban élénk kék színű vegyületek válnak ki: a pseudonitrolok, melyek a nitrólsavakkal izomervegyületek; ezek chloroformmal élénk színnel oldhatók ki.

A harmadrendű alkoholokból keletkező nitroszarmazékokra a salétromossav nem hat, következőleg színtelenek maradnak.

Reakció baryumoxiddal.

32. Az első- és másodrendű alkoholokra jellemző, hogy *baryum-oxiddal* főzve, alkoholátokká változnak.

Reakció phtalsavanhydriddel.

33. Az elsőrendű alkoholok felismerésére alkalmas még az a sajátáguk is, hogy benzolos, vagy éteres oldatban phtalsavanhydriddel, ellentétben a másod- és harmadrendű alkoholokkal savanyú éterekké alakulnak.

Reakció salétromsavval.

34. A másodrendű alkoholokra jellemző, hogy belőlük salétromsav hatására, savanyú kémhatású nitroalkylek keletkeznek, míg elsőrendű alkoholokból ugyanekkor közömbös kémhatású salétromsavas és salétromsavas éterekké változnak.

E reakcióhoz a vizsgálandó anyagból 1·0—1·5 g.-ot használunk, melyet egyenlő térfogatú salétromsavval elegyítünk és megmelegítjük. A heves reakció befejeződése után az elegyet rázás közben desztillált vízzel elegyítjük és éterrel kioldjuk. Az éter elpárologtatása után visszamaradó olajos cseppet kevés alkoholban feloldjuk s kis mennyiségű alkoholos káliumhydroxidoldattal elegyítjük, mikor, ha másodrendű alkohol volt jelen, az oldat, a nitroalkyl sárgás kristályaitól csakhamar megzavarodik, míg ha elsőrendű alkohol volt jelen, az oldat színtelen, átlátszó marad.

Reakció Deniges kémszerével.

35. A harmadrendű alkoholok, melyek könnyen bomlanak el aethyléntermészetű vegyületekké, a Deniges-féle kémszerrel:¹ sárgás-vöröses csapadékot létesítenek.

¹ Ennek előállítása a kémszerek közt.

E vizsgálatot úgy végezzük, hogy 1—2 csepp alkoholt kémcsőben, néhány cm^3 mercurisulfát oldatával elegyítünk s néhány percig élénken forraljuk; ha harmadrendű alkohol volt jelen, sárgás-vöröses csapadék keletkezik.

Reakció brómmal.

36. Szabad bróm a harmadrendű alkoholok hydroxylcsoportját oxigén felszabadítása és hidrogénbromid létesítése közben helyettesíti.

E kísérletet úgy végezhetjük, hogy a víztől mentes alkoholból 1—2 grammot ugyanannyi száraz brómmal és széndisulfiddal elegyítve, jól záró palackban, szobahőmérsékleten, néhány órán át állani hagyjuk, azután vízbe öntjük és baryumnitráttal elegyítjük, mikor is az oldat a harmadrendű alkohol brómozásánál felszabadult oxigén hatására kénsavvá oxidált széndisulfidtól megzavarodik. Első- és másodrendű alkoholok jelenlétében ilyen zavarodás nem áll elő.

Rendűség megállapítása az összetett éterré változás gyorsaságából.

Az alkoholok rendűségét abból is megítélhetjük, hogy mekkora az eczetsavéter keletkezésének gyorsasága. Ha ugyanis valamely alkohol egyenlő molekula eczetsavval elegyítjük és zárt üvegcsőben körülbelül 155°C -os hőmérséken hevítjük, bizonyos idő múlva az első-, másod- és harmadrendű alkoholokból különböző mennyiség válik acetáttá. A meghatározás a változatlanul maradt eczetsav titrálása útján történik.

A leggyorsabban változnak éterré az elsőrendű alkoholok; ezeket követik a másodrendűek s leglassabban alakulnak át a harmadrendű alkoholok.

Kezdeti sebességnek jelezve az 1 óra alatt, végsebességnek a 120 óra után éterré változott alkohol mennyiségét, a következő értékeket találjuk:

Elsőrendű alkohol:	Kezdeti sebesség	Végsebesség
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH})_{2n} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ --- ---	46·7	66·6
$\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ --- ---	44·4	67·4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-1} \cdot \text{OH}$ --- --- ---	35·7	59·4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-3} \cdot \text{OH}$ --- --- ---	20·5	—
$\text{C}_n\text{H}_{2n-7} \cdot \text{OH}$ --- --- ---	38·6	60·8
Másodrendű alkoholok:		
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{OH}$ --- --- ---	16·9—26·5	58·7—63·1
$\text{C}_n\text{H}_{2n-1} \cdot \text{OH}$ --- --- ---	15·1	52·0—61·5
$\text{C}_n\text{H}_{2n-3} \cdot \text{OH}$ --- --- ---	10·6	50·1
$\text{C}_n\text{H}_{2n-7} \cdot \text{OH}$ --- --- ---	18·9	—
$\text{C}_n\text{H}_{2n-15} \cdot \text{OH}$ --- --- ---	22	—

Harmadrendű alkoholok:

$C_nH_{2n-1}OH$ ---	0·9—2·2	0·8—6·6
$C_nC_{2n-1}OH$ ---	3·1	0·5—7·3
$C_nH_{2n-3}OH$ ---	—	3·1—5·4
$C_nH_{2n-7}OH$ (phenolok) ---	0·6—1·5	8·6—9·6
$C_nH_{2n-13}OH$ ---	—	6·2
Elsőrendű glycolok ---	42·9—49·35	3·9—60
Másodrendű „ ---	36·4	59·8
„ ---	17·8	32·8
Harmadrendű „ ---	2·6	5·9

A reakció végrehajtása.

Minden vizsgálathoz 2 g. alkoholt és egyenlő molekulás tiszta, víztől mentes ecetsavat használunk. Az elegy hevítésére 5 mm. belső átmérőjű s a 40. számú rajzon látható csövecskét használunk.

Vizsgálat előtt megállapítjuk a csövecskék súlyát. A csövecskének kihúzott hegyét az alkohol és sav elegyébe mártjuk és kaucsukcsővel annyit szivunk bele, hogy a csövecske, melynek űrtartalma körülbelül 1 cm³, félig teljék meg. Ezután a csövecskét „C“-nél leforrasztjuk, felfordítjuk, gyenge rázogatóással „C“-ből a folyadékot eltávolítjuk s a kapillárist felében leforrasztjuk. Most a csövecskét leolvasztott részeivel együtt újrolag lemérjük, hogy a súlyszaporulatból a bele zárt elegy súlyát megtudjuk.

Igy még 3—4 csövet töltünk meg, azután pedig kampós végükkel — glycerinnel, vagy paraffinolajjal töltött thermoregulátorral szabályozott 155 C° hőmérséken tartott — *thermostatba* helyezjük. Meg kell győződni arról is, hogy az üvegcső alkálifémtartalma, az adott körülmények között, mennyi ecetsavat közömbösít s ennek értékét le kell vonni.

Egy órai hevítés után az első csövet kiveszszük, gondosan megtisztítjuk, majd erős falú s jól záró üvegpalczkba helyezve, rázással széttörjük; azután 50 cm³ közömbösített alkohollal s egy csepp phenol-phtaleinoldattal elegyítve, $\frac{1}{10}$ normál savmérő oldattal titráljuk. Így megkapjuk a kezdeti sebességet, ugyanígy járunk el 120 órai hevítés után is, hogy a végsebességét megkapjuk.

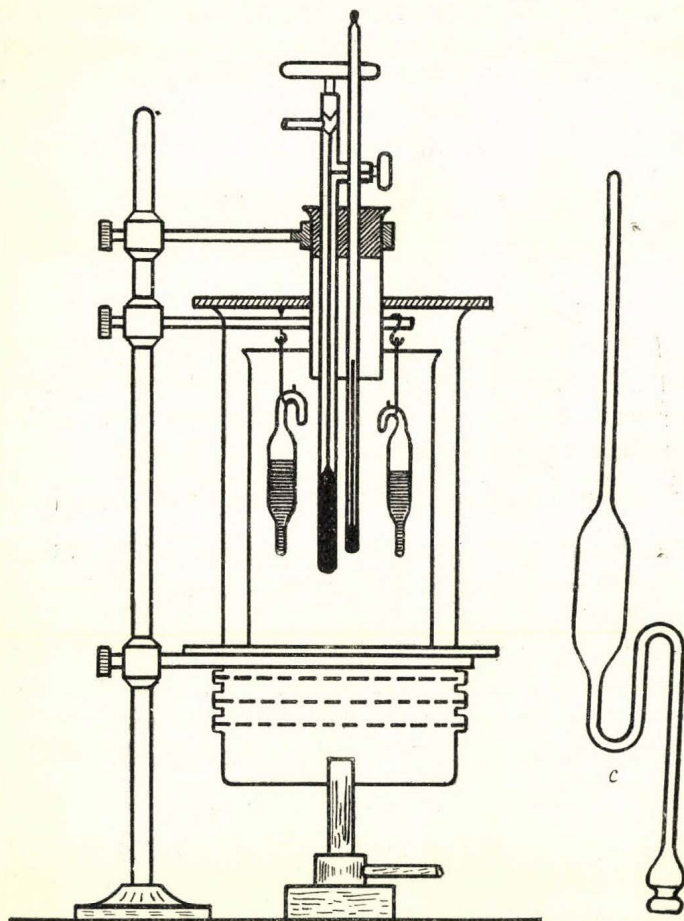
Biltz reakciója.

Az alkoholok rendüségét benzolos oldatban krioskopos viselkedésükből is megállapíthatjuk.

Az alkoholok benzolos oldatban, vagy más hydroxiltól mentes oldószerben, töményebb oldatban látszólag molekulásúlyemelkedést mutatnak. Még pedig legnagyobbat az elsőrendű alkoholok, azután következnek a másodrendűek és végre a harmadrendűek. Ugyancsak a másod- és harmadrendű alkoholok *gőzsűrűsége* is változóan *anormális*.

A harmadrendűnek a naphtalin forráspontján (218 C^0) vízre és alkylenre bomolván, a molekulásúlyuknak csak felét eredményezik. A másodrendű alkoholok az anthracén forráspontján (360 C^0) anormálisok, míg az elsőrendű alkoholoknak gőzsűrűsége ezen a hőmérsékleten normális.

Azoknak, a kik ily vizsgálatokkal akarnak foglalkozni, ajánlom az erre vonatkozó irodalmat. (Z. phys. Ch. 27 529 [1899], 29 294 [1899].)



40. rajz.

II. A phenolok minőségi vizsgálata.

Reakció alkálifémhydroxidokkal.

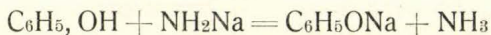
1. A phenoloknak az alkoholokkal szemben jellemző sajátsága, hogy *alkálifémhydroxidokkal* vízben oldódó vegyületeket *phenoldátokat* létesítenek.



E kémlelés kivitelére a következőképpen járhatunk el. Öntsünk kémcsőbe 3—4 cm³ desztillált vizet, ejtsünk ebbe a kereskedésbeli folyékony karbolsavból 3—4 cseppet. Ez a vízben nem oldódik fel, hanem nehéz olajként a kémcső fenekén gyűl egybe. Elegyítsük azonban a kémcső tartalmát köbczentiméternyi szabályos nátronlúg oldatával, az olaj *nátrium-phenolát* képződése közben azonnal feloldódik. *Sósavval* való túltelítés után az oldat megzavarodik, rövid idő elteltével pedig a phenol újólag a kémcső fenekén cseppekben gyűl egybe. A phenolát azonban nem csupán sósav s hasonló erős savak hatására, hanem gyengék, miként a *szénsav* hatására is bomlik s ebben különbözik a karbonsavaktól. Az alkoholátoktól viszont abban tér el, hogy víz hatására nem bomlik.

Reakció nátriumammóval.

2. *Nátriumamid* hatására a phenolokból a következő egyenlet értelmében



ammónia szabadul fel és egész tömegükben phenolátokká alakulnak. A felszabadult ammónia mérése által mennyiségileg is meghatározhatók.

E reakció kivitelét a mennyiségi meghatározásra szolgáló módszerek közt ismertetem.

Reakció eczetsavanhydriddel, benzoylchloriddal stb.

A phenolokra jellemző továbbá, hogy 3. az *eczetsavanhydrid*, 4. az *acetylchlorid*, úgyszintén 5. *homologjai* és 6. *helyettesítési termékei*, 7. a *benzoylchlorid* és 8. *helyettesítési termékei*, 9. a *benzolsulfochlorid* és 10. *homologjai*, 11. a *carbamidchlorid*, 12. a *phenylisocyanat*, 13. az *alkyljodidok*, 14. a *dimethylsulfát*, 15. a *diazomethán* stb. iránt az alkoholokhoz hasonlóan viselkednek, összetett, illetőleg egyszerű étereket létesítenek.

A kémlelés velük a 70—76. sz. oldalakon tárgyaltak szerint történik.

Reakció sósavas alkohollal.

16. *Sósavval telített methylalkohollal methylgyököt* tartalmazó éterek nem keletkeznek. Ily módon a phenolos hydroxylt a carboxyltól könnyű szerrel megkülönböztethetjük.¹

Reakció ferrichloriddal.

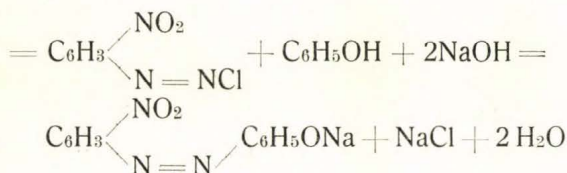
17. *Ferrichloriddal* a phenolok vizes oldataikban jellemző *színreakciókat* adnak, melyek savak, vagy lúgok, de szerves vegyületek hozzáelegyítésére is rendszerint eltűnnek. (Különbség az oxymethylénekkal szemben.)

¹ Egyes, erősen negatív atomcsoportokat tartalmazó vegyületek, miként a *trinitrophenol* (pikrinsav), e sajátság alól kivételek, a mennyiben ezeket phenolátjaikból a karbonsavakhoz hasonlóan csupán erősebb savak szabadítják fel, s ezenkívül sósavas alkohollal is éterré alakulnak.

E reakció kivételére a vizsgálandó anyagból 0.1—0.2 g.-ot oldunk fel kémcsőben, 8—10 cm³ vízben, majd kevés 1%-os ferrichlorid oldatot csepegtetünk bele. Az erre rendszerint bekövetkező élénk színeződés phenól jelenlétére vall.

Reakció diazovegyületekkel.

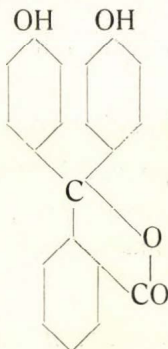
18. *Diazovegyületekkel*, főként a *diazotált sulfanysavval*, vagy a *diazoparanitranilinnel* azok a phenolok, a melyek sem para, sem ortho-helyzetben nincsenek helyettesítve, vörös avagy sárgás-vörös *oxiazovegyületeket* létesítenek.



A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó phenolból körülbelül 0.1 g.-ot, vagy a phenolt tartalmazó anyagból megfelelő mennyiséget, melynek se ammoniát, se ammoniumsókat, vagy ammineket tartalmaznia nem szabad, 50 cm³ vízben oldunk, 10 cm³ 5%-os nátriumcarbonát-oldattal és 20 cm³ 1/10 n. diazooldattal elegyítjük és erősen lehűtve, cseppenként 20%-os kénsavoldattal elegyítjük, mire színes csapadék, vagy színeződés áll elő.

Reakció phtalsavanhydriddel.

19. *Phtalsavanhydriddel* a phenolok kondenzálódnak, még pedig stannichlorid, zinkchlorid, vagy kénsav jelenlétében a



szerkezetű *phtaleineket* létesítik.

A legegyszerűbb hydroxylszármazékok, mint pl. a phenolból és phtalsavanhydridből előállított phtalein a *phenolphtalein* önmagában, nem színes, sói azonban erősen színesek.

Phtaleineket következőképpen állítunk elő:

A phenolra vizsgálandó anyagból 0·4—0·5 g.-mot, 0·3—0·35 g. phtalsavanhydriddel és borsónyi frissen olvasztott zinkchloriddal, vagy egy csepp stannichloriddal, kémcsőben enyhén melegítünk, azután a színessé vált olvadékot híg lúgos oldatba öntjük, mire élénk színeződés mutatkozik.

Indophenol reakció.

20. *Nitrosophenolok* az egyvegyértékű és a parahelyzetben nem helyettesített *phenolok*, a metasorozat több vegyértékű phenoljai *indophenolokat* létesítenek; ugyancsak *indophenolok* keletkeznek akkor is, ha *paradiamineket*, nevezetesen paraphenylendiamint és homológjait, phenollokkal lúgos közegben egyidejűleg oxidálunk.

Ezenkívül Liebermann szerint akkor is keletkeznek indophenolok, ha a phenolokra salétromos savat hagyunk hatni vizet elvonó anyagok jelenlétében. Ugyanis ekkor a phenolokból paranitrosó-vegyületek keletkeznek, melyek a jelenlévő változatlan phenollal, a víz elemeinek kiválása közben egyesülnek.

Ezek szerint indophenolokat többféle módszerrel állíthatunk elő.

a) Legegyszerűbben úgy járhatunk el, hogy a vizsgálandó phenolból néhány milligrammot kémcsőben, ugyanannyi p. phenylendiaminnel, még ajánlatosabban sulfosavjával, vagy acetylszármazékával és néhány cm³ vízzel elegyítjük, azután nátriumhypochorit tömény oldatából néhány cseppet cseppentünk a kémcsőbe, mire az indophenolok keletkezése folytán, *intenzív kék, vagy kékes ibolya* szín mutatkozik.

b) A vizsgálat kivitelére Liebermann 5%-6%-os káliumnitritet tartalmazó tömény kénsavat ajánl. A vizsgálandó anyag tömény vizes vagy kénsavas oldatát 3—4-szer annyi kémszerrel kell elegyíteni. A reakció bekövetkezése után keletkezett festőanyag elkülönítése végett a a tömeget fölös hideg vízbe öntjük, mire a festőanyag vízben olthatatlan csapadékként leválik.

Különleges reakciók.

Két vegyértékű phenolok minőségi reakciói.

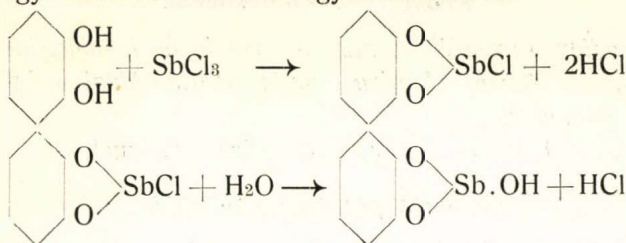
A már ismertetett reakciókon kívül, a több vegyértékű phenoloknak különleges reakciói is vannak.

A) Orthoszármazékok.

Reakció antimon sókkal.

1. A két vegyértékű phenolok közül az *orthoszármazékok*, nevezetesen a *pyrocatechin* és homologjai, valamint más, a hydroxylt orthohelyzetben tartalmazó phenolok, *antimon sókkal*, főként *antimontrifluoriddal*, *antimontrichloriddal*, vagy *antimontribromiddal* csapadékszerű vegyületeket

létesítenek, melyekben a phenolok két jellemző hydroxylhydrogénatómát a három vegyértékű antimon két vegyértéke köti le.



A kémlelés kivitelét a következőképpen végezzük. Készítsünk első-sorban tömény vizes nátriumfluorid-oldatot. Öntsünk ebből egy kémcsőbe 2—3 cm³-t, s tegyük bele késhegynyi *pyrocatechint*. A másik kémcsőbe szintén öntsünk 2—3 cm³-t a tömény nátriumfluorid oldatából, azután elegyítsük fölös *antimonfluoriddal*. A kezdetben kiváló csapadékot, valamint a már fel nem oldódott anyagot távolítsuk el szűréssel, majd elegyítsük a két kémcső tartalmát, mire az *orthodiphenol-antimontrifluorid* szerű pelyhes csapadék alakjában kiválik.

Reakció savgyökchloridokkal, orthodiamineekkel, orthoamidophenolokkal, carbonylchloriddal.

2. Jellemző az orthosorozat diphenoljaira, hogy *szervetlen savgyökchloridokkal, orthodiamineekkel, orthoamidophenolokkal stb. gyűrűkapcsolódású étertermészetű vegyületeket alkotnak*.

Így például:

thyonylchloriddal	$\text{R} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{SO}$	sulphitek,
phosphortrichloriddal	$\text{R} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{PCl}$	chlorphosphinek,
phosphoroxichloriddal	$\text{R} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{POCl}$	oxichlorphosphinek,
carbonylchloriddal	$\text{R} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CO}$	carbonátok,
orthodi-aminekkel	$\text{R}_1 \begin{array}{c} \text{NH}_2^{(1)} \\ \diagup \diagdown \\ \text{NH}_2^{(2)} \end{array} \quad \text{R} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{R}_1$	azinek,
orthoamidophenolokkal	$\text{R}_1 \begin{array}{c} \text{NH}_2^{(1)} \\ \diagup \diagdown \\ \text{OH}^{(2)} \end{array} \quad \text{R} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{R}_1$	oxazinek
és aethyléndibromiddal C ₂ H ₄ Br ₂	$\text{R} \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$	aethylenéterek állanak elő.

Hasonlóan viselkednek az *orthohydroxylpyridin-származékok* is.

Ezeket a reakciókat azonban minőségi vizsgálatoknál alig alkalmazzuk.

B) Metaszármazékok.**Reakció antimonsókkal.**

A metadioxiszármazékok, mint a rezorcín és homologjai antimontichloriddal csakis tömény oldatban, antimontrifluoriddal pedig egyáltalán nem adnak csapadékot.

A reakció kivitelét lásd az orthoszármazékoknál.

Reakció phtalsavanhydriddel.

1. Phtalsavanhydriddel összeolvasztva élénken fluoreszkáló phtaleineket létesítenek. Kivitel a 83-ik sz. oldalon.

Reakció diazovegyületekkel.

3. Diazovegyületekkel azovegyületeket csak a metadioxi-származékok létesítenek.

Reakció kivitele a 83. sz. oldalon.

Reakció alkálifémcarbonátokkal.

2. Alkálifémcarbonátokkal nyitott edényben főzve, oxicarbonsavakat létesítenek. Ezt a reakciót az ortho- és paraszármazékok csak magas nyomás alatt létesítik.

A metadioxibenzolokhoz hasonlóan viselkednek a metapyridinhydroxylszármazékok is.

C) Paraszármazékok.**Reakció antimonsókkal.**

A paradioxiszármazékok se antimontrichloriddal, se antimontrifluoriddal nem idéznek elő csapadékot.

Reakció hydroxylaminnal.

2. Hydroxylaminnal. A hozzájuk tartozó chinonok dioximjai keletkeznek belőlük. Reakció kivitele a 90 sz. oldalon.

Reakció oxidáló anyagokkal.

1. A paradioxiszármazékokra s nevezetesen a hydrochinonra és származékaira jellemző, hogy oxidálóanyagok, nevezetesen ferrichlorid, mangánperoxid, chrómsav stb. hatására chinonokká alakíthatók át.

Hasonlóan viselkednek a paradihydroxylpyridinszármazékok is.

Három vegyértékű phenolok minőségi reakciói.

Hasonlóképpen eltérő és sajátos viselkedést tanúsítanak a három vegyértékű phenolok is.

A) *Pyrogallol és homologjai.***Reakció ólomacetáttal.**

1. Ólomacetáttal, vizes oldatban, nehezen oldódó kristályos csapadékot létesítenek.

Reakció jóddal.

2. Vizes, vagy alkoholos oldatban kevés jód pirosra festi őket.

Reakció oxigénnel.

3. Végül lúgos oldatban az oxigént rendkívül gyorsan elnyelik.

B) *Oxihydrochinonok.***Reakció aldehydekkel.**

Az oxihydrochinonokra és származékaira jellemző, hogy aldehydekkel fluoránokká kondenzálódnak.

A reakció kivételére a következőképpen járhatunk el: A vizsgálandó phenolból oldjunk fel kémcsőben 0.5 g.-ot 3 cm³ vízben, öntsünk bele 0.5 g. xylózt avagy arabinózt, hűtsük jól le, telítsük sósavval, s azután hagyjuk állani 24 óra hosszat. Majd elegyítsük mintegy 100 cm³ alkoholal, mire a keletkezett kondenzációs termék oldhatlan csapadékként leválik. Megszárítva, vízben, vagy alkoholban csak nehezen oldódik. Az oldat lúggal elegyítve intenzív vörös színűvé válik. Sósavval túltelítve, újjólag elszíntelenedik, azonban felfőzve csakhamar cseresznye színűvé válik.

C) *A phloroglucin és homologjai.***Reakció aldehydekkel.**

A phloroglucinre és származékaira jellemző

1. A reakció sósavval itatott fenyőforgácsra.

E vegyületek vizes oldataikban a sósav által megnedvesített fenyőforgácsot vöröstől ibolya színűvé festik.

2. A reakció aldehydekkel.

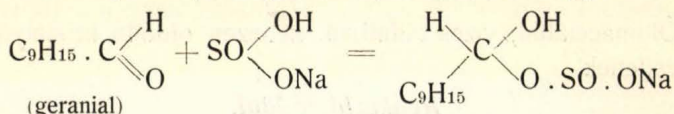
Aldehydekkel ugyanis fluorosokká kondenzálódnak.

III. Az aldehydek és ketonok minőségi reakciói.*Általános sajátságok.*

Az aldehydek és ketonok, főként az addicziós és kondenzációs reakciókban különböznek az előzőkben tárgyalt oxigéntartalmú vegyületektől.

Reakció nátriumhydrosulfittal.

1. *Nátriumhydrosulfittal* (NaHSO_3) a következő egyenlet szerint,



szerkezetű, vízben, alkoholban oldhatatlan addicziós termékek keletkeznek. *Aldehydre, vagy ketonra* vall tehát, ha valamely vegyület alkoholban, vagy vízben oldva, esetleg finomul szétosztva, vizes nátriumhydrosulfittal összerázva, csapadékot létesít.

Kémszerként tömény vizes nátriumhydrosulfitoldatot használunk.

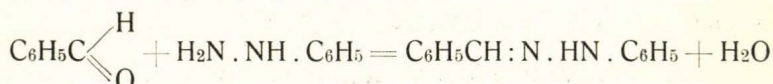
A reakció kivitelére a következőképpen járhatunk el. A vizsgálandó anyagból (pl. fahéjaldehyd, vagy geranial stb.) 0.5 g.-ot oldunk fel kémcsőben, mintegy cm^3 -nyi alkoholban s ezt 1 cm^3 tömény vizes nátriumhydrosulfitolddal elegyítve, összerázzuk, mire rendszerint azonnal csapadék keletkezik.

Minőségi vizsgálat tekintetében ez a reakció azért is fontos, mert a csapadékból az aldehydet, vagy a ketont híg savval, vagy alkálifémcarbonát-oldattal főzve, el lehet különíteni. Ha például a fenti eljárással előállított csapadékot kémcsőben, körülbelül 4 cm^3 vízzel, s ugyanannyi tömény kénsavval elegyítjük, az aldehyd, vagy keton rendszerint azonnal felszabadul s alkalmas módon eltávolítható (pl. gőzáramban ledesztillálható).

Hasonlóképpen addicziós termékek keletkeznek más anyagokkal is, például ammoniával, alkylmagnesiumvegyületekkel stb., azonban ezek a termékek minőségi vizsgálat tekintetében nem fontosak.

Reakció phenylhydrazinnel.

2. Elsőrendű *phenylhydrazinnel* az



egyenlet szerint, víz kiválása kíséretében, rendszerint jól kristályosodó *hydrazon* vegyületek keletkeznek. Sósavval főzve, e vegyületek újlag összetevő részeikre bomlanak.

Kémszernek legalkalmasabb egyenlő térfogatú phenylhydrazinből és 50%-os eczetsavból készült elegy, melyet 2—3-szor annyi vízzel fel is hígíthatunk.

Minthogy ez a kémszer rosszul zárt edényben könnyen oxidálódik, ezért minden kísérlet előtt frissen kell készíteni.

A reakciót úgy végezzük, hogy az aldehydet, vagy a ketont vízben, vagy alkoholban, esetleg eczetsavban oldjuk és a kémszerrel elegyítjük, jól összerázzuk, mire legtöbbszor a phenylhydrazon kristályos

csapadékként azonnal kiválik. Megtörténik elég gyakran az is, hogy a hydrazon csak órák múlva válik le.

Eljárhatunk úgy is, hogy a vizsgálandó anyagot tiszta phenylhydrazinnal elegyítjük, és az elegyet közönséges hőmérsékleten néhány óráig állni hagyjuk.

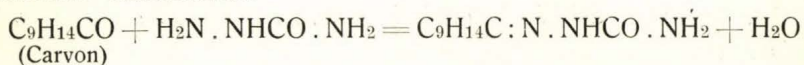
A kiváló kristályokhoz tapadó fölös hydrazint sósavval moshatjuk le.

Reakció a phenylhydrazin helyettesített termékeivel.

Phenylhydrazin helyett jól használhatjuk 3. a *parabromphenylhydrazint*, 4. a *metanitrophenylhydrazint*, 5. az *paranitrophenylhydrazint*, 6. a *methyphenylhydrazint*, 7. a *benzylphenylhydrazint*, 8. a *diphenylhydrazint*, 9. a *β -naphthalhydrazint* stb. E hydrazonok előállítása a phenylhydrazinnál már ismertetett módon történik.

Reakció semicarbaziddal.

10. Az aldehidek és ketonok felismerésére kiváló kémszer a *semicarbazid* ($\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$) is, melynek hatására jól kristályosodó *semicarbazonok* keletkeznek:



Zelinsky vizsgálatai szerint a semicarbazonok előállításához legcélszerűbb 20 g. semicarbazidchlorhydrátot, 20 g. káliumacetátot és 60 g. vizet elegyíteni. A kémlelés végrehajtása céljából a vizsgálandó anyagból 0.5–1.0 g.-mot a feloldásához éppen elégséges vízben, vizes alkoholban, avagy tömény alkoholban oldjuk s a fenti kémszerből 3–5 cm³-nyivel elegyítjük. Az ekként előálló semikarbazonok nehezen oldódó kristályos csapadékként rendszerint azonnal kiválnak. Egyes esetekben azonban a létrejöttük huzamosabb ideig is eltarthat.

Reakció thiosemicarbaziddal.

11. Jól használható az aldehidek és ketonok felismerésére a *thiosemicarbazid* is; annál is inkább, minthogy e származékoknak az a becses tulajdonságuk van, hogy néhány nehéz fémmel vízben teljesen oldhatatlan sókat alkotnak. Ezért a thiosemicarbazonokat, legyenek akár szilárdak, akár folyósak, nem is szükséges elkülönítenünk, mert oldataikból ezüstnitráttal, cupriacetáttal, vagy mercuriacetáttal, kicsaphatók.

A mercurisókat, melyek rendszerint kristályosak és forró vízben jól oldódnak, át is kristályosíthatjuk. A cupri- és ezüstsók vízben, alkoholban és éterben teljesen oldhatatlan, alaktalan csapadékok.

Tekintve, hogy a thiosemicarbazid a nehéz fémekkel kettős vegyületeket alkot, fölös mennyiségét az oldatból, a thiosemicarbazonok ki-

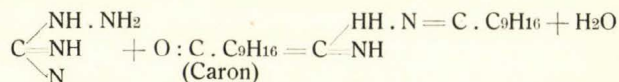
csapása előtt el kell távolítanunk. Ez nem nehéz, mert a kémszer alkoholban nehezen, más szerves oldószerekben pedig teljesen oldhatatlan, ellentétben a thiosemikarbazonokkal, melyek az említett oldószerekben rendszerint jól oldódnak s így könnyen kioldhatók.

Ezeket tekintetbe véve a kémelelés a következőképpen történik. Az elemzendő anyagból 0.5—1.0 g.-mot vízben oldunk, vagy szétosztunk, majd a thiosemikarbazid oldatával elegyítjük, a kiváló karbazont 5—10 cm³ éterrel kioldjuk, hogy a fölös kémszertől elkülönítsük, majd a fölös étert levegőn elpárolgztatjuk és a visszamaradó olajos anyagot, oldékonysága szerint vízben, vizes alkoholban, avagy tömény alkoholban oldva, vizes avagy alkoholos ezüstnitrát, ólom-, higany- vagy rézacetát oldatával elegyítjük, mire a thiasemikarbazonok nehezen oldódó, kristályos csapadékként válnak le. A fémvegyületekből a szabad bázisokat úgy állíthatjuk elő, hogy őket vízben, vagy alkoholban szétosztva, hidrogensulfiddal bontjuk meg.

Kémszerként a 20 g. thiosemikarbazidchlorhydrátból, 20 g. kálium-acetátból s mintegy 60 cm³ vízből álló elegy czélszerűen alkalmazható.

Reakció amidoguanidinnel.

12. Az aldehidek és ketonok felismerésére használható az *amidoguanidin* is.



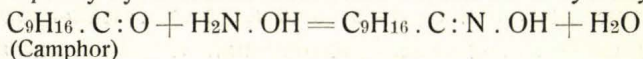
A reakció kivitele:

a) A sósavas amidoguanidint kevés vízben, egy-két csepp sósav segítségével oldjuk fel; majd a vizsgálandó ketonnal, vagy aldehiddel s az ennek feloldására szükséges alkohollal elegyítjük. Rövid ideig tartó főzéssel a reakció befejeződik; az elegyet felhigítjuk, vízzel, majd nátriumhydroxiddal és éterrel kioldjuk. Az éteres oldat elpárolgása után visszamaradó olajszabású testet vízben szétosztjuk és *pikrinsav* vizes oldatával elegyítjük, midőn a *guanidin*-származék kristályosan válik ki.

b) Eljárhatunk olyformán is, hogy amidoguanidinnitrátot vízben oldunk, a vizsgálandó anyaggal és 1—2 csepp salétromsavval elegyítjük, mire a kondenzációs termék azonnal kiválik, rendszerint kristályosan.

Reakció hydroxylaminnal.

13. A phenylhydrazinhez hasonlóan viselkedik a *hydroxylamin* is.



Az aldehidekből az *aldoximek*, a ketonokból a *ketoximek* keletkeznek. E vegyületek is jól kristályosodnak s a hydrazonokhoz hasonlóan sósavval hevítve az eredeti aldehide, vagy ketonra és hydrazinre bomlanak.

A kémlelés kivitele céljából a vizsgálandó anyagból mintegy 0.5—1.0 g.-nyit 5—10 cm³ vízben, alkoholban, avagy a kettő elegyében oldjuk, majd 0.5—1.0 g. sósavas hydroxylamin s 1.0—1.5 g. nátronlúg tömény vizes oldatával elegyítjük, vízfürdön felforraljuk, majd lehűtve, híg sósavval épen megsavanyítjuk. A kristályos oximek ilykép rendszerint levállanak.

A *ketoximeket*, melyek nehezebben keletkeznek, úgy is állíthatjuk elő, hogy a keton és hydroxylaminchlorhydrát vizes, vagy vizes-alkoholos elegyét a keletkező sósav megkötésére baryumcarbonáttal elegyítjük s vízfürdön 1—2 óra hosszat forraljuk, azután még forrón megszűrjük, lehűtjük, midőn az oxim kristályosan kiválik.

Reakció nitroprussidnátriummal.

14. *Nitroprussidnátriummal* lúgos közegben az aldehidek és ketonok élénk színeződést mutatnak.

Kémszerűl 0.3—0.5%-os nitroprussidnátrium vizes oldatát s $\frac{1}{10}$ szabályos káliumhydroxidot használunk.

A kémlelés kivitelére a vizsgálandó anyagból 0.1—0.2 g.-nyit kémcsőben, 3—5 cm³ vízben, vagy ha abban oldhatatlan volna, vizes alkoholban, esetleg abszolút alkoholban, vagy éterben oldjuk, majd a nitroprussidnátriumos oldatból $\frac{1}{2}$ —1 cm³-nyivel s egy-két csepp $\frac{1}{10}$ szabályos káliumhydroxidoldattal elegyítjük, mire az oldat megszínesedik. Azonban fölös káliumhydroxid hatására, valamint huzamosabb állás után rendszerint elszíntelenedik.

Általánosságban a ketonok jellemzőbben és élénkebben festődnek, mint az aldehidek. Ásványi savak a metaphosphorsav kivételével, e színt rendszerint eltüntetik, míg a szerves savak, tekintet nélkül arra, hogy zsírsavak-e, avagy aromás savak, a színt megváltoztatják.

Az aldehidekhez és ketonokhoz hasonlóan ketonsavak is előidezik e reakciót.

Oldószerként, a mikor csak lehet, *vízet használjunk*, abszolút alkoholt és étert csak kivételesen és csakis tiszta állapotban alkalmazzunk, hogy az esetleges tisztátalanságok okot ne adjanak téves következtetésekre.

Ha étert használunk oldószernek, a színeződés rendszerint csak vizes rétegre szorítkozik.

Ez a reakció a zsírsavsorozat tagjaival mindamaz esetekben elő áll, melyekben az aldelyd- vagy ketoncsoport, szenet és hidrogént egyidejűleg tartalmazó gyökkel, legalább közvetve áll kapcsolatban.

Ha aromás aldehideknél a CHO, vagy CO csoport csupán aromás gyökkel kapcsolatos, a reakció elmarad. Ha azonban az *aromás gyökben* még aliphás gyök is van helyettesítve, a reakció mindenkor bekövetkezik.

Reakció metapheniléndiaminnel.

15. *Metapheniléndiamin*nel vizes, vagy alkoholos oldatban, élénken fluoreszkáló, intenzív zöldes színeződés áll elő.

Kémszerként a *metapheniléndiamin*chlórhydrát 0.5—1.0%-os vizes, vagy alkoholos oldatát használjuk, melyet az aldehid vizes, vagy alkoholos oldatával elegyítünk. Néhány pillanat múlva a reakció intenzív zöldes fluoreszkálással jelenkezik s maximumát két óra alatt éri el. Mindazokban az esetekben, a melyekben az aldehidek, illetőleg ketonok vízben oldódnak, oldószerként vizet fogunk használni. Egyébként alkoholt használunk, melyhez az egy pár csepp vízben oldott diamint hozzá-csepegtetjük. Alkalifémhidroxidoktól e szín rendszerint eltűnik, de ha a bázist savakkal közömbösítjük, a szín újólag előáll.

A reakció mind az aliphás, mind az aromás aldehidekkel egyaránt sikerül. Ellenben a vegyes ketonoknál és a ketonsavaknál elmarad.

Hasonlóképpen hat a *m.-toluytendiamin*, stb.

Az *o.- és p.-diaminek* ezzel ellentétben csak színeződést létesítenek, de fluoreszkálást nem.

Bromnitrososzármazékok keletkezése.

16. Az aldehidek és a ketonok bromnitrosovegyületekké alakíthatók.

E reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó testből borsószemnyit kémcsőben, vízben oldunk, vagy finomul szétosztunk, azután egy-két csepp 10%-os *hydroxylamin*nal s ugyanannyi pyridinnel, éterrel és kevés éteres *brómmal* elegyítjük, majd *hydrogenperoxid* oldatával rázzuk össze, hogy a sárga brómpyridint elroncsoljuk. *Ha az éter kék színeződést mutat, ez aldehid, vagy keton jelenlétére vall.*

Az aldehidek különleges reakciói.

Az előzőekben ismertetett, az aldehidekre és ketonokra egyaránt jellemző reakciókon kívül az aldehideket még a következő különleges reakciók is jellemzik.

Reakció oxidáló anyagokkal.

1. Első sorban is, ugyanannyi szénatómú carbonsavakká oxidálhatók; a mennyiben a CHO atóm csoport COOH csoporttá alakítható.

A ketonok, szerkezetüknél fogva, ilyen reakcióra alkalmatlanok, mert a mindkét oldalon szénhez kötött carbonylgyököknek, a vele kapcsolatos szénatómtól el kell szakadnia, hogy carboxyllá változhassék.

Az aldehideknek carbonsavakká való oxidálása néha már levegőn állás közben is végbe megy, de az aldehideket a szabad oxigén helyett még könnyebben carbonsavvá oxidálják oxigént átadó vegyületek, pl. a *káliumpermanganát*. A vizsgálat kivitele céljából körülbelül egy cm^3 -nyi *benzaldehydet* rázzunk össze 100 cm^3 desztillált vízzel, elegyítsük 10 cm^3 szabályos lúggal, tegyük forró vízfürdőbe s folyassunk bele 3%-os *káliumpermanganátot* mindaddig, míg az oldat állandóan vörös színeződést nem mutat. Ennek bekövetkeztével színtelenítsük 3%-os perhydrol oldattal, szűrjük meg, sűrítsük be, azután pedig sósavval savanyítsuk meg, mire a *benzoésav* csakhamar leválik.

Az oxidáló anyagok iránt tanúsított nagy érzékenyséjük folytán az aldehidek erőlyes redukáló anyagok.

Reakció ammoniás ezüstoldattal.

2. Különösen élénken mutatkozik ez a hatás ezüstoldatokkal szemben. Ha aldehideket gyengén ammoniás ezüstoldattal melegítjük, fémes ezüst válik le, mely fényes bevonatként borítja az edény falát.

Kémszer gyanánt 10%-os ezüstnitrát- és 10%-os nátriumhydroxid-oldatot használunk, melyeket külön üvegben tartunk el. A használatkor egyenlő térfogatú ezüstnitrát- és nátriumhydroxidoldatot elegyítve, annyi ammoniumhydroxidot csepegtetünk hozzá, a mennyi elégséges az ezüst-oxidot feloldani.

Ha valamely aldehydnek híg vizes oldatába az előbbi kémszerből egy-két cseppet elegyítünk és enyhén melegítjük, csakhamar ezüsttükör áll elő. Ajánlatosabb engedni, hogy a tükör hidegen jöjjön létre. Fontos feltétel, hogy a kémcső tiszta legyen.

Reakció Fehling-féle oldattal.

3. Hasonlóan viselkednek az aliphás aldehidek a *Fehling-féle oldattal* szemben is, melyet *rézoxid* kiválása közben redukálnak.

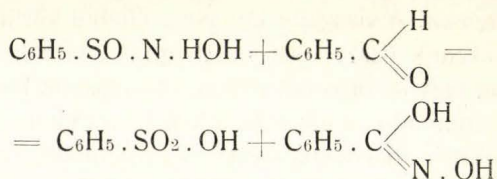
A kémlelés kivitelére az elemzendő anyagból mintegy 0.2—0.3 g.-nyit, kémcsőben, 5—10 cm^3 desztillált vízben oldunk, vagy szétosztunk, azután 1—2 cm^3 *Fehling-féle oldattal* elegyítjük, majd enyhén melegítve felforraljuk s 1—2 perczig élénken forraljuk, mire az oldat cuprooxid kiválása közben sötétkék színét vörösbarnára változtatja.

Reakció Pyloty kémszerével.

4. Jellemző továbbá, hogy az aldehyd a *nitrohydroxylaminnal* és sóival hydroxamsavakat létesítenek.



E jellegzetes reakció kivételére a gyakorlatban a Pyloty ajánlotta *benzsulphhydroxamsavat* alkalmazzuk leginkább, mert ennél a szabad savval ellentétben, a termékeket elroncsoló salétromossav nem keletkezik.



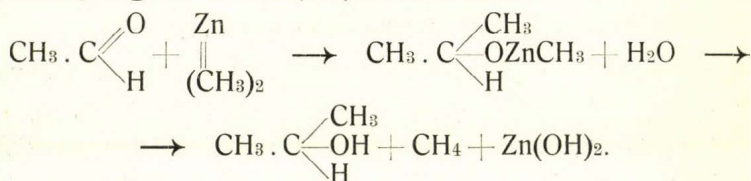
A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó aldehydből körülbelül 0.5 g.-ot kevés alkoholban oldunk, 5 cm³ kétszer szabályos káliumhydroxid-oldattal elegyítjük és rázás közben 1 g. benzsulphhydroxamsavat öntünk hozzá.

Ha az oldat átlátszóvá vált, még félannyi káliumhydroxidot öntünk bele, félórai állás után az alkoholt ledesztilláljuk, lehűtjük, s eczetsavval közömbösítjük és a keletkezett hydroxamsavat cupriacetáttal kiválasztjuk, leszűrjük és a hozzátapadó tisztátalanságoktól, vízzel, acetonnal, éterrel mossuk ki.

Ha a hydroxamsavat elkülöníteni óhajtanók, a leválasztott *hydroxám-savas sót* vízben osztatjuk szét és híg sósavval elegyítve, folytonos kavargatás közben addig pálítjuk, míg a só teljesen feloldatott, azután éterrel kioldjuk.

Reakció zinkmethylllel.

5. Az aldehydek egyesülnek *zinkmethylllel*, vagy *zinkaethylllel* is. A keletkezett szilárd halmazállapotú termékek vízzel másodrendű *alkoholra*, *szénhydrogénre* és Zn (OH)₂-re bomlanak.

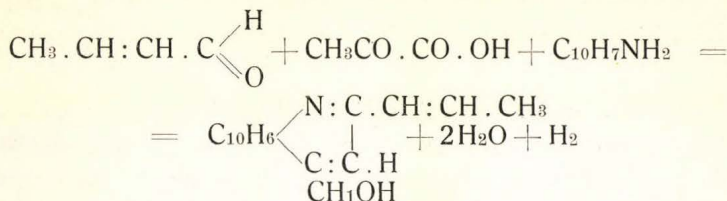


Bár e reakció csak az aldehydek sajátossága, vizsgálat tekintetében felette ritkán alkalmazzuk, mert végrehajtása sokkal körülményesebb és sokkal több munkát kíván, semhogy elterjedhetne, ezenkívül gyorsabban célra vezető módszerekkel is rendelkezünk, éppen ezért itt csak utalni kívántam reá.

Az addicziós reakciók mellett az aldehydeket számos kondenzációval kapcsolatos reakció is jellemzi.

Reakció pyroszöllőssavval + β -naphtylaminnel.

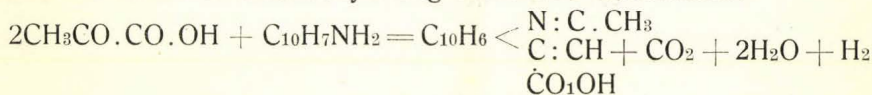
6. Így, ha valamely aldehidot éteres, vagy alkoholos oldatban *pyroszöllőssavval* és *β -naphtylamin*nal a molekulásúlyuk arányában hagyjuk egymásra hatni, a következő egyenlet szerint:



„ α “-alkyl-„ β “-naphtocinchoninsav keletkezik.

A reakciót következőképpen végezzük. 1 g. pyroszöllőssavat és ugyanannyi aldehidot, avagy az aldehydre kémlelendő anyagból ennek megfelelő mennyiséget 10 cm³ abszolút alkoholban oldjuk, ezt az elegyet 1·5 g. „ β “-naphtylaminnal elegyítjük s visszafolyós hűtővel felszerelt lombikban három óra hosszat főzzük; azután lehűtjük, mire az „ α “-alkyl-„ β “-naphtocinchoninsav, rendszerint kristályosan s annyira tisztán válik ki, hogy ammoniában oldani és savval újólág leválasztani, csak a legritkább esetekben kell.

A reakció végzésekor figyelni kell arra, hogy *aldehydek hiányában* a pyroszöllőssav a „ β “-naphtylaminnal „ α “-methyl-„ β “-naphtocinchoninsavat létesít és acetaldehyd meg széndioxid keletkeznek:

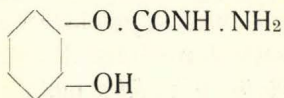


Utóbbi sav egy molekula kristályvízzel kristályosodik, melyet azonban az ekszikkátorban elveszít.

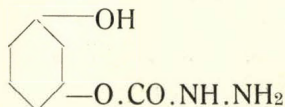
E sav oldáspontja 310 C°.

Reakció pyrocatechinszénsavhydraziddal.

7. Az aldehydek kondenzálódnak számos, a *ketonokra nem ható* anyaggal, nevezetesen: *pyrocatechinszénsavhydraziddal*

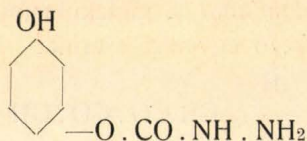
**Reakció rezorcinszénsavhydraziddal.**

8. Kondenzálódnak *rezorcin-szénsavhydraziddal*



Reakció hydrochinonszénsavhydraziddal.

9. És kondenzálódnak a *hydrochinonszénsav hydraziddal*



E három anyaggal a reakciót úgy hajtjuk végre, hogy a hydrazidból 1 g.-ot 10 cm³ alkoholban oldunk, rázogatas közben, részletekben, az aldehydre kémlelendő anyagból 0.5 g. elegyítünk hozzá s vízfürdőn, ideig forraljuk, azután lehűtjük, mire a kondenzációs termék többnyire kristályosan válik ki.

Reakció resorcinnal.

10. Kondenzálódnak *resorcinnal* is. Ha valamely aldehydből néhány cseppet, esetleg az aldehyd tömény alkoholos oldatát, néhány csepp resorcin tömény alkoholos oldatával s egy csepp sósavval felforraljuk, azután vízbe öntjük, csapadék keletkezik.

Legajánlatosabb két rész resorcinból, két rész alkoholból s két csepp sósavból készíteni a kémszert.

A már említett reakciókon kívül megemlítek még néhány színreakciót is.

Reakció kénessavas rosanilinnel.

11. A rosanilinnak kénessavtól szintelen oldatát az aldehydek vöröstre, vagy vöröses ibolyára festik.

A kémszert következőleg állítjuk elő:

0.025%-os rosanilinoldatot addig telítünk kéndioxiddal, míg az oldat egyenletesen sárga színűre változik.

Az oldatot zárt üvegben sokáig eltarthatjuk bomlás nélkül.

A kémszer annál érzékenyebb, mennél kevesebb benne a szabad kéndioxid.

Reakció alkoholos pyrololdattal.

12. Jellegzetesen viselkednek az aldehydek sósavval elegyített, alkoholos *pyrololdattal* is, melylyel rendszerint már hidegen, könnyebben azonban melegítve, erős vörös színeződés mutatkozik.

Reakció diazobenzolsulfosavval.

13. Jellemző vöröses, vagy vöröses ibolya színeződés keletkezik *diazobenzolsulfosavval* is.

Kémszerül 1 rész diazobenzolsulfosavat 60 rész vízben oldunk s 1 rész nátriumhydroxiddal elegyítjük.

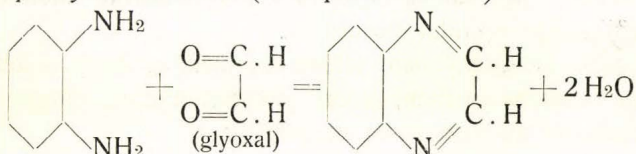
A diketonok minőségi reakciói.

A diketonok, a szerint, hogy a carbonylgyököknek milyen a viszonylagos távolsága, valamint, hogy azok nyílt, vagy zárt láncban foglalnak-e helyet, a már ismertetett reakciókon kívül, egyes kémszerek irányában egyéb sajátos viselkedést is tanúsítanak.

Az 1,2 diketonok felismerésére szolgáló reakciók.

Reakció o.-phenyléndiaminnal.

1. O. phenyléndiaminnal (o. naphtiléndiamin) a



egyenlet szerint chinoxalineket létesítenek. Ezek bázisos természetű, rendszerint nehezen oldható, jellegzetes sárga, vöröses, stb. színű vegyületek.

A reakció végrehajtása céljából a vizsgálandó anyagból mintegy g.-ot 5—10 cm³ ecetsavban oldunk, majd 1 g.-nyi o.-phenyléndiaminnak tömény alkoholos oldatával elegyítjük s felforraljuk, mire a chinoxalin rendszerint azonnal leválik.

Reakció phenylhydrazinnal.

2. Phenylhydrazinnal dihydrazonok ú. n. ozonok keletkezése közben hatnak.

A reakció kivitelében teljesen azonos a 88-ik oldalon már ismertetett eljárással.

Azoknak az ozonoknak, a melyek tisztán aliphás, vagy aliphás-aromás eredetűek, jellegzetes színreakciójuk van. Nevezetesen, ha belőle piczike kristályt kevés alkohollal megnedvesítünk és így kevés ferrichloriddal enyhén megmelegítjük, majd kihülés után éterrel összerázzuk, ozon jelenlétében az éter vöröstől barnás-vörösig színeződik.

Reakció hydroxylaminnal.

3. Hydroxylaminnal monoximek (isonitrosoketonok) és dioximek (glyoximek) keletkeznek.

Reakció kivitele a 90-ik oldalon.

Reakció semicarbaziddal.

4. Semicarbaziddal monosemicarbazonok, disemicarbazonok, valamint ciklusos kondenzációs termékek állhatnak elő.

Reakció kivitele a 89-ik oldalon.

Reakció káliumhydroxiddal.

5. *Káliumhydroxiddal az aromás 1,2 diketonok ibolya színeződést eredményeznek.* A próba kivitele céljából a megvizsgálandó anyagból borszemnyi mennyiséget 1 cm^3 abszolút alkoholban oldunk, az oldatot felforraljuk és egy csepp tömény káliumhydroxidoldattal elegyítjük, miközben a levegő hozzájutását lehetőleg megakadályozzuk.

A színeződés az aromás 1,2 diketonoknál levegővel való rázogatóskor eltűnik, de alkálifémhydroxiddal való megmelegítésre újlag előáll.

Jobban sikerül a reakció akkor, ha egy csepp benzoint cseppentünk az oldatba, vagy ha az anyagot főlős abszolút alkoholban oldjuk s szilárd káliumhydroxiddal besűrítjük.

A negatív eredmény nem jelenti mindenkor, hogy a két carbonylgyök nincs orthohelyzetben, mert megtörténhetik, hogy a káliumhydroxid hatására az orthokötés megszűnik.

Az 1,3 diketonok felismerésére szolgáló reakciók.**Reakció rézacetáttal.**

1. *Rézacetáttal nehezen oldható kristályos csapadékot létesítenek.*

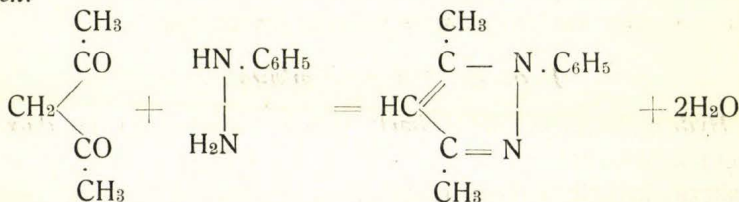
Kémszerként a rézacetát tömény vizes oldata szolgál.

A kémleléskor a vizsgálandó anyagot lehetőleg vízben oldjuk. Olyan esetekben, a mikor a vizsgálandó anyag vízben oldhatatlan volna, vizes alkoholt, esetleg abszolút alkoholt alkalmazhatunk.

Azoknak az 1,3 diketonoknak, melyekben az entocarbonyl metylen csoportot alkylgyök helyettesíti, savtermészetük annyira csökkent, hogy a cupriacetátot megbontani nem bírják. Ammóniás rézoxiddal azonban többnyire még csapadékot létesítenek.

Reakció phenylhydrazinnal.

2. *Phenylhydrazin hatására melegítés alkalmával pyrazolok keletkeznek.*



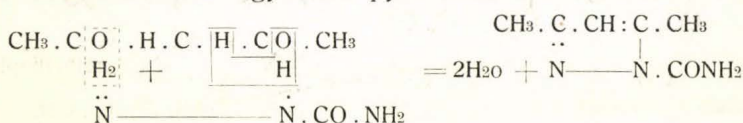
A reakció végrehajtása a 88-ik oldalon.

Ezek érzékeny színreakció segítségével könnyűszerrel kimutathatók. Ugyanis a phenylpyrazolok redukáló anyagok hatására phenylpyrazolinokká alakulnak át, melyek kénsavas oldatban oxidáló anyagok hatására élénk színeződést mutatnak.

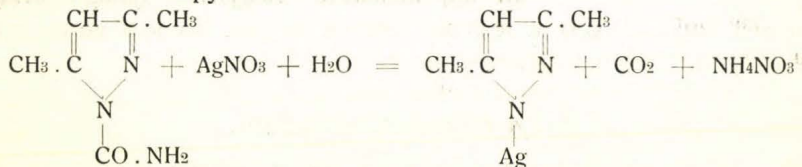
E kémlelés céljából a képződött pyrazolbázisból egy cseppet kémcsőben 1 cm³ alkoholban oldunk, felforraljuk s a forró oldatba borsónyi nátriumot teszünk. Ha a nátrium feloldódott, vízzel hígítjuk, az alkoholt forralással elűzzük és a keletkezett *pyrazolin*-bázist éterrel kioldjuk. Az étert elpárologtatjuk, majd a visszamaradó bázisból egy cseppet 1 cm³-nyi 50–60%-os kénsavban oldva, nátriumbichromát oldattal elegyítjük, mire vörös-kék színeződés áll elő.

Reakció semicarbaziddal.

2. Semikarbaziddal ugyancsak pyrazolszármazékok állanak elő.



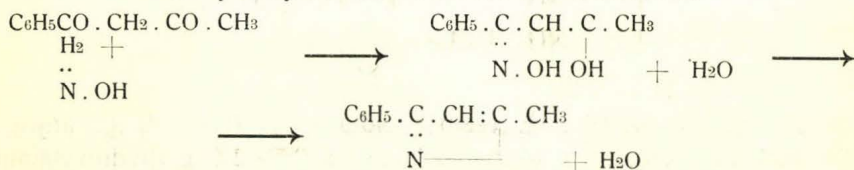
E reakció kivitelére a vizsgálandó anyagból mintegy g.-nyi mennyiséget 10–15 cm³ abszolút alkoholban oldunk, majd 1–15 g. semicarbazidchlorhydrátot s ugyanannyi nátriumacetátot kevés vízben oldunk s a két oldatot elegyítjük. Rövid idő elteltével a keletkezett kondenzált termékek rendszerint kristályos csapadékként leválnak. Ezek forró vízben oldva, ammoniás ezüstnitrátoldattal megbontva, a CONH₂ csoport leválása közben a pyrazolok ezüstsóit létesítik.



A kevert aliphás-aromás és tisztán aromás 1,3 diketonokra a semicarbazid csakis a melegen hat.

Reakció hydroxylaminnal.

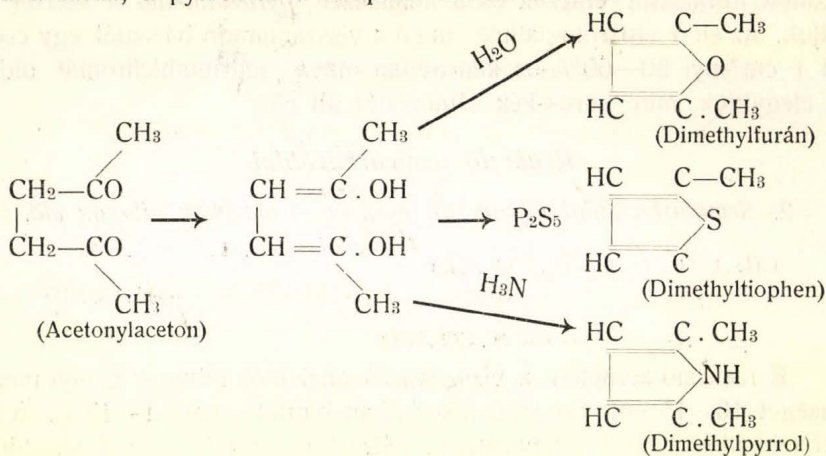
3. Hydroxylaminnal isoxazolokat létesítenek.



E reakció kivitelében a következő: Az elemzendő anyagból kb. g.-ot 10–15 cm³ ecetsavban oldjuk, majd g.-nyi hydroxylaminchlorhydráttal elegyítve felforraljuk s a forrón addig tartjuk, míg a kivett próba vízzel hígítva, ferrichloriddal színeződést nem mutat. Ha ez bekövetkezik, akkor lehűtve lúgosítjuk, éterrel kioldjuk, bepárologtatjuk, mire a kondenzációs termék kristályosan visszamarad.

Az 1,4 diketonok reakciói.

A 1,4 diketonokat különösen az jellemzi, hogy könnyen átalakulnak a furan, a pyrrol és a thiophen származékaivá.



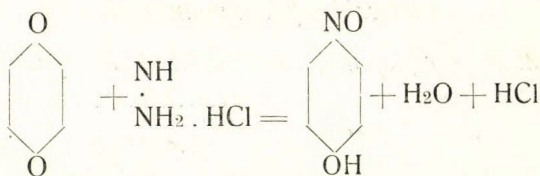
Reakció fenyőforgáccsal.

A kimutatásukra legegyszerűbben úgy járunk el, hogy a vizsgálandó anyagot jégezetben oldjuk, ammoniumacetát jégezetes oldatával fél perczig forraljuk, azután híg kénsavval elegyítve, újlag forraljuk, miközben fenyőfaforgácsot teszünk bele. A forgács intenzív vörös színeződése 1,4 diketon jelenlétére vall.

A 1,4 chinonok reakciói.

Reakció hydroxylaminchlórhydráttal.

1. Hydroxylaminchlórhydráttal monoximek (p. nitrosophenolok) keletkeznek.



A reakció kivitele: E célból oldjunk fel 0.5—1.0 g. anyagot 150—300 cm³ vízben, s elegyítsünk hozzá 0.5—1.0 g. hydroxylaminchlórhydrátot, majd hagyjuk közönséges hőfokon legalább 12 óra hosszat állani, azután oldjuk ki az ekként keletkezett vegyületet éterrel. Az éter elpárologtatása után visszamaradó anyagból oldjunk fel borsszemnyit 1 cm³ tömény kénsavban, s elegyítsünk hozzá egy-két csepp phenolt, mire élénk színeződés kíséretében indophenolok állanak elő.

Lúgos közegben hydroxylamin hatására hydrochinonok állanak elő.

Reakció phenylhydrazinnal.

2. Phenylhydrazinnal a benzol és az anthrachinon-sorozat parachinonjai nem változnak. A naphtochinonok ellenben simán monophenylhydrazonokat létesítenek.

A reakció kivitele a 88-ik oldalon.

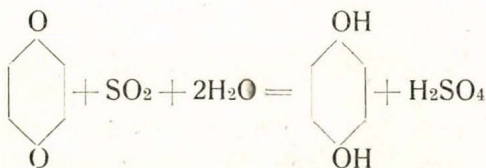
Reakció acetyl- és benzoylphenylhydrazinokkal.

3. Acetylphenylhydrazinnal $[H_2N \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5]$ és benzoylphenylhydrazinnal $[H_2N \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5]$ a monophenylhydrazonok állanak elő.

A reakció végrehajtása azonos a 89-ik oldalon tárgyaltakkal.

Reakció redukáló anyagokkal.

4. Kéndioxiddal hydrochinonokká redukálódnak.



A kémlelés kivitele czéljából a vizsgálandó anyagból 1 g.-nyit finoman porítva, 20—25 cm³ vízben elosztjuk s kéndioxiddal telítjük mindaddig, a míg a chinon színét el nem veszti s teljesen fel nem oldódott. Ennek bekövetkeztével az oldatott éterrel kioldjuk, a vonadékot bepárologatjuk. A visszamaradó anyagot természetére a 81-ik oldalon ismertetett eljárásokkal vizsgálhatjuk. Hasonlóképpen hat a nátriumhydro-szulfít, a lúgos hydroxylaminoldat stb.

Az előzőekben tárgyalt anyagokon kívül a chinonok egyéb anyagokkal, így hydrogénsulfocyaniddal, xanthogénsavval, alkálisulfittal, phenolokkal, savgyökchloridokkal, aminekkel, diazomethánnal stb. is változnak, de ezek elemzési tekintetben nem fontosak.

A czukorfélék reakciói.**Reakció eczetsavanhydriddel.**

1. Czukrok és czukros anyagokra jellemző, hogy eczetsavanhydriddel acetylszármazékokat létesítenek és pedig annyi acetylgyökkel, a hány hydroxylcsoportja volt a szénhydrátnak.

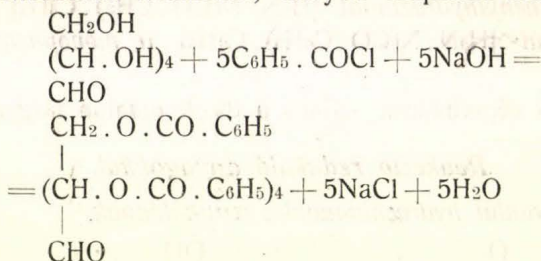
Katalizátorok, víztől mentes nátriumacetát, egy-két, csepp kénsav vagy borsószemnyi zinkchlorid a reakció lefolyását gyorsítja.

A vizsgálatot úgy végezzük, hogy az elemzendő anyagból kb. 1 g.-ot 1/2 g. víztőlmentes nátriumacetáttal s 5 cm³ eczetsavanhydriddel

jól összeelegyítjük, azután visszafolyós hűtővel ellátott lombikban a forrás bekövetkeztétől kezdve kb. fél órán át élénken hevítjük. Azután fölös nátriumcarbonátos vízbe öntjük, melyből az acetyl származékok kristályosan kiválnak.

Reakció benzoylchloriddal.

2. Benzoylchloriddal és nátriumhydroxiddal rázva, nátriumchlorid kíséretében benzoátokat létesítenek, melyek csapadék alakjában leválnak.

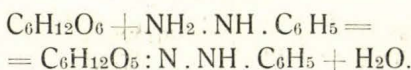


A jelenlevő hydroxylok valamennyije csak a legritkább esetekben vesz részt a reakcióban, mert a jelenlevő fölös nátriumhydroxid a benzoátot elszappanosítja, úgy hogy tetra- és pentabenoátok helyett di-, tri-, tetra- és pentabenoátok elegyei keletkeznek.

A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó cukorból kb. 1 g.-ot 20—25 cm³ 10⁰/₀-os nátriumhydroxidoldatban oldjuk s szüntelen rázogatós közben 3—5 cm³ benzoylchloridot csepegtetünk az elegybe. A kivált kristályokat szűréssel választjuk el az anyalúgtól.

Reakció phenylhydrazinnal és helyettesítési termékeivel.

3. Phenylhydrazinnal phenylhydrazonok keletkeznek a következő egyenlet szerint:



A hydrazonok vízben többnyire csak kevésé oldhatók, de ismertes számos, vízben jól oldható hydrazon is.

A cukorfélék minőségi felismerésére azonban rendszerint a csak melegítésre keletkező ozazon szolgál. Ilyenkor a cukor egy molekulájával két molekula phenylhydrazin egyesül és két molekula víz s két atom hidrogén válik ki.



Ezek az ozazonok rendszerint mind hideg, mind meleg vízben oldhatatlanok, kristályosíthatók s jellemző olvadás-, helyesebben bomlás-pontjuk van. Jellegzetes kristály alakjuk is és a poláros fénynyel szemben tanúsított viselkedésük; optikailag hatásosak, mely sajátság az azonosság megállapításakor jól használható.

A reakció végrehajtása.

a) A vizsgálandó anyagból kb. 1 g.-ot 20 cm³ vízben oldunk, 2 g. sósavas phenylhydrazinnal s 3 g. nátriumacetáttal elegyítjük és $\frac{3}{4}$ —1 $\frac{1}{2}$ óra hosszat forrásban levő vízfürdőben melegítjük.

A reakcióhoz legcélszerűbbek 50 cm³-es kémcsövek, melyeket vízzel telt főzőpohárba állítva, közvetlen lánggal melegíthetünk.

Az előbbi keverék helyett használhatunk közvetlenül ecetsavas phenylhydrazint is, melyet phenylhydrazinból és ecetsavból közvetlenül állíthatunk elő. (5 rész phenylhydrazinra 3 rész ecetsav.)

Az elégséges idő elteltével a kémcső tartalmát lassan lehűtjük, a kiváltott ozazont szűrőre gyűjtjük, majd a tisztítás végett az ozazonokat 50% alkoholban szétosztva, az alkoholt felforraljuk s addig csepegtetünk bele pyridint, míg az ozazon teljesen feloldódik. Ezután az oldatot lassan lehűtjük, mire az ozazon-kristályok kiválnak.

Reakció a phenylhydrazin helyettesített termékeivel és homologjaival.

Hasonlóképpen használhatók a minőségi felismerésre a phenylhydrazin helyettesítési termékei s homologjai, nevezetesen:

4. a methylphenylhydrazin: $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{NH}_2$

5. a benzylphenyl „ $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{NH}_2$

6. a diphenyl „ $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{NH}_2$

7. a naphtylphenyl „ $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{NH}_2$

8. a p. bromphenyl „ $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNH} \cdot \text{NH}_2$

Ezekkel is éppen úgy járunk el, mint a phenylhydrazinnal.

A czukorféléket jellemzi az is, hogy számos fém sóját vizes oldatban redukálják, mi által jellegzetes csapadékok, élénk színeződések, avagy feltűnő színváltozások állanak elő.

Reakció Fehling-féle oldattal.

9. Különösen a cuprisulfát lúgos oldatban redukálódik könnyen és vörös cuprooxid válik ki.

Kémszerként a Fehling-féle oldatot használjuk, ez 1000 cm³ vízben 34.65 g. kristályos cuprisulfátot, 173 g. káliumnatriumtartrátot, 60 g. nátronhydroxidot tartalmaz.

A Fehling-féle oldatból 1—2 cm³-t beleöntünk a vizsgálandó czukor vizes oldatába, felforraljuk s megfigyeljük, vajjon válik-e ki vörös cuprooxid.

Reakció Nyländer kémszerével.

10. Éppen így redukálják a cukorfélék a bismuthsók lúgos oldatát is. Legcélszerűbb Nyländer szerint 20 g. bismuthsubnitrátból 40 g. káliumnátriumtartarátból és 80 g. nátriumhydroxidből 1 liter oldatot készíteni, a melyből 1—2 cm³-nyit a vizsgálandó anyag híg, vizes oldatába csepegtetünk. Cukros anyag jelenlétében sötétszürke színeződés áll elő.

Reakció Tollens-féle kémszerrel.

11. A cukorfélék redukálják a lúgos ezüstsókat is, midőn fémes ezüst válik ki.

A Tollens-féle oldat készítését l. a 93-ik oldalon.

Reakció az Agostini-féle kémszerrel.

12. Redukálják továbbá az aransók oldatait is. Ha valamely cukor-oldatból 1—2 cm³-t 0.001%-os aranychlorid oldatával s egyenlő térfogatú 5%-os káliumhydroxid-oldattal elegyítjük, azután felforraljuk és lehűtjük, pompás ibolya színeződés látható.

Reakció a Heinrich-féle kémszerrel.

13. Ha valamely cukorféleség híg, vizes oldatát káliumjodidos mercurijodid, vagy lúgos kálium-mercurijodid vizes oldatával elegyítjük, csakhamar megfeketedő csapadék keletkezik.

A kémszerben literenkint van 25 g. káliumjodid, 18 g. mercurijodid és 10 g. nátriumhydroxid.

A reakciót már ismertetett módon hajtjuk végre.

Reakció Schmiedt és Rübner kémszerével.

14. Ha cukor híg, vizes oldatát ammoniás olomacetát oldatával melegítjük, akkor biborpiros színeződés áll elő.

Reakció Masche és Gawalowsky kémszerével.

15. Ha pedig molybdénsavas ammonium 10%-os vizes oldatával elegyítve, felforralva s majd bedugaszolva $\frac{1}{2}$ órát állani hagyjuk, szép kék színeződés létesül.

Reakció fenolokkal.

16. Jellemző a cukorfélékre, hogy phenolokkal, nevezetesen : phloroglucinnal, resorcinnal, pyrocatechinnal, hydrochinonnal, pyrogallal, naphthorezorcinnal, thymollal, α -naphtolal, stb. tömény kénsav, vagy füstölő sósav jelenlétében színes kondenzációs vegyületek keletkeznek.

A reakciót úgy hajtjuk végre, hogy a vizsgálandó cukorból 0.3—0.5 g. cukrot, vagy cukros anyagot, vagy vizes oldatukat az

említett phenolok valamelyikéből borsószem nagyságúval és $\frac{1}{2}$ —1 cm³ tömény kénsavval alárétegezzük, esetleg $1\frac{1}{2}$ —2 cm³ füstölgő sósavval elegyítjük, felforraljuk, mikor is élénk színeződés, esetleg színes csapadék áll elő, mely aethylalkoholban, még inkább amylalkoholban feloldódik.

Reakció egyes gombafélékkel s enzimekkel.

17. *Jellemző továbbá a czukorfélékre az is, hogy számos gombafaj, valamint enzimek hatására elerjednek. Az erjedés főtermékei alkoholok és széndioxid.* Elemzés tekintetében e reakciók kevésbé fontosok.

A pentózok és hexózok megkülönböztetése.

A gyakorlatilag legfontosabb czukorfélék: a pentózok és a hexózok, megkülönböztetésére, esetleg egymás mellett egyidejű felismerésekre is vannak módszereink.

Furfurol-reakció.

18. *Így a pentózokra s ezekkel hasonló glykuronsavakra jellemző, hogy sósavval főzve, furfurolt létesítenek.*



A keletkezett furfurol a víz- és a sósavgőzökkel átdestillál és a párladéban anilin- vagy xilidinacetáttal, a vérvörös színeződés által mutatható ki.

A reakció végrehajtására alkalmas berendezés a 27. számú rajzon látható, mely szerint egy 300 cm³-esnél valamivel nagyobb főzőlombik toldalékkal, egyszerű hűtővel és gyűjtővel, továbbá a sósav becsepegtetésére csapos tölcserrel van felszerelve.

Az elemzendő anyagból kb. 10 g.-ot a főzőlombikba teszünk, 300 cm³ 1·06 sűrűségű (12%-os) sósavat öntünk rá, mérsékelten forraljuk s addig desztilláljuk, míg a párladék ecetsavas anilinnel már nem színeződik. Az így talált desztillátumot sósavas phloroglucin oldattal 24 óra hosszat állani hagyjuk, mire a furfurol phloroglucidja sötétzöld porként kiválik.

Laevulinsav reakciói.

19. *A hexózok ezzel ellentétben sósavval főzve laevulinsavat (aceto-propionsav) létesítenek.*

A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból 5—10 g.-ot visszacsepegős hűtővel felszerelt lombikban, 20—50 cm³ 1·1 sűrűségű sósavval, 5—20 óra hosszat hevítjük, azután a bekövetkező humin kiválás után a folyadékot lehűtve, megsűrjűk és éterrel jól összerázva, kioldjuk. Az éteres oldat elpárologtatása után szirupalakjában vissza-

maradó laevulinsavat arról ismerhetjük fel, hogy vizes oldata jóddal s nátriumhydroxidoldattal elegyítve, jodoformot létesít, mely sárga csapadékként válik ki. Káliumkarbonáttal a laevulinsav laevulinsavas káliumot, phenylhydrazinnal pedig 197 C°-on olvadó hydrazont létesít.

Reakció salétromsavval.

20. *Salétromsavval bepárolgátva, czukorsav, vagy nyálkasav, esetleg mindkettő létesül.*

A reakció végrehajtására, vizsgálandó anyagból kb. 5 g.-ot lapos porcelláncsészében 10 cm³ 1·15 sűrűségű salétromsavval leöntjük, és vízfürdön annyira sűrítjük be, míg a nitrozus gőzök elszállása után visszamaradó szirup gyengén sárgás színű lesz. Most a szirupot vízzel felhigítjuk, finom porrá tört káliumcarbonáttal addig elegyítjük, míg a vörös lakkmuszpapirost megkékíti, azután eczetsavval megbontjuk, a kiválot kristályokat szűrőre gyűjtve kimossuk, majd felaprózva, forróvízben oldjuk s ezüstnitrát oldattal elegyítjük, mire a czukorsav ezüstsója kristályosan kiválik. Ez ezüstnitráttal czukorsavas ezüstöt létesít, a mely csapadékként válik ki.

Csapadékok létesülnek még hydroxylaminnal, hydrazinhydráttal és szerves hydrazinokkal, nevezetesen phenylhydrazinnal és helyettesítési termékeivel, továbbá semicarbaziddal s egyéb carbazidokkal is.

A carbonsavak minőségi reakciói.

Reakció nátriumhydroxiddal.

A carbonsavakat jellemzi, hogy

1. *Kálium- vagy nátriumhydroxidban feloldódnak.*

A reakció kivételére oldjuk a vizsgálandó szénvegyületet lehetőleg kevés abszolút alkoholban s csepegtessük ezt 10%-os nátrium-, esetleg káliumhydroxidoldatba. Ha a vizsgált anyag carbonsav, a lúgos oldatban se csapadéknak, se zavarodásnak keletkezni nem szabad, hanem az oldatnak továbbra is víztisztának, átlátszónak kell maradnia, mert e reakciónál a savak nátrium-, vagy káliumsóvá alakulnak, melyek vízben, vizes alkoholban kevés kivétellel, jól oldódnak.

Sóik oldatából, ezüstnitráttal, ólomacetáttal, kalciumchloriddal, stb. vízben oldhatatlan csapadékként rendszerint leválaszthatók.

A szénsav nem szabadítja fel őket, ennél fogva e reakcióval nemcsak megkülönböztethetők a phenóloktól, hanem egyúttal el is különíthetők tőlük.

Erősebb ásványi savak, nevezetesen sósav, vagy kénsav, azonban sóikból felszabadítja. Minthogy pedig a carbonsavak zöme vízben oldhatatlan, lúgos oldataikból sósavval, vagy kénsavval való túltelítéskor *csapadék*, vagy legalább is *zavarodás* áll elő.

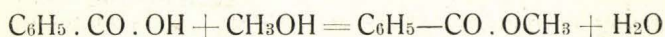
Reakció nátriumkarbonát-oldattal.

2. Nátrium- vagy káliumkarbonát-oldatban pezsgés közben oldódnak.

Kémlelés: Csepegtessük az alkoholos oldatot 10%-os nátrium-, vagy káliumcarbonát vizes oldatába. Carbonsav jelenlétében élénk pezsgés áll elő, de se csapadék, se zavarodás nem keletkezik, mert az alkálifém-carbonátból, széndioxidfejlődés közben, a carbonsavaknak vízben jól oldható alkálifém sói keletkeznek.

Reakció sósavas alkohollal.

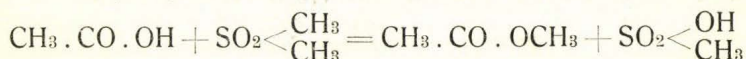
3. Sósavas, vagy kénsavas alkohollal főzve, összetett éterek keletkeznek.



Kivitel: Oldunk a vizsgálandó anyagból 5–10 g.-ot 5–10-szeres súlymennyiségű, 3%–5%-os sósavas methyl-, vagy aethylalkoholban, s forraljuk vízfürdőben, $\frac{1}{2}$ –1 óra hosszat. Ezután öntsük az elegyet 50 cm³ 10%-os fölös nátrium- vagy káliumcarbonát vizes oldatába; ha carbonsav van jelen, kellemes szagú, vízben oldhatatlan olajszerű, avagy szilárd kristályos vegyületek, összetett éterek képződnek.

Reakció dimethylsulfáttal.

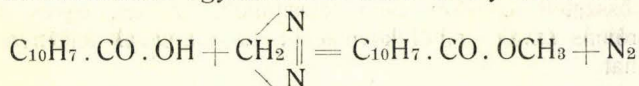
4. Dimethylsulfáttal összetett methyléterek állanak elő.



Oldunk a vizsgálandó anyagból 5–10 g.-ot mintegy 15–20-szoros súlymennyiségű normálnátrium- vagy káliumhydroxidoldatban, elegyítjük 10–20 cm³ dimethylsulfáttal s rázzuk jól össze. Esetleg főzzük fel vízfürdőn. Carbonsav jelenlétében szintén összetett éterek keletkeznek.

Reakció diazomethánnal.

5. Diazomethánnal ugyancsak összetett methyléterek keletkeznek.

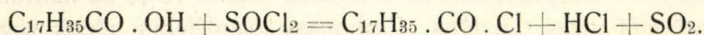


Oldunk a szénvegyületből 3–5 g.-ot 5–10-szeres súlymennyiségű abszolút éterral s részletekben öntsünk az elegybe éterben oldott diazomethánt. Ha carbonsav van jelen, nitrogénfejlődés kíséretében összetett éter keletkezik.

Lehet úgy is eljárni, hogy a diazomethán helyett, fölös nitroso-dimethylurethánt elegyítünk a carbonsavval, s vizes vagy alkoholos káliumhydroxidot folytatunk az oldatba, midőn a keletkezett diazomethán a keletkezés pillanatában egyesül a carbonsavval.

Reakció thionylchloriddal, phosphorpentachloriddal stb.

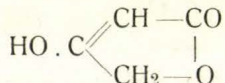
6. Thionylchloriddal valamint phosphorpentachloriddal savgyök-chloridok állanak elő.



A reakció végrehajtása:

Elegyítsünk az elemzendő anyagból 1 g.-ot 2—3 cm³ thionylchloriddal, avagy 2—3 g. phosphorpentachloriddal s forraljuk vízfürdőn, a kén-dioxid és sósav (SOCl₂ használatánál), illetőleg a sósav- (PCl₅ alkalmazásánál) fejlődés megszűnéséig. A netán keletkezett erősen füstölő olajszerű folyadékot (savgyökhloridot) pedig csepegtessük híg, vizes ammoniumhydroxidba, hydroxylaminba, avagy phenylhydrazinba. Ha a vizsgált anyag carbonsav, akkor savamidok, hydrazidok stb. létrejötte folytán csapadék keletkezik.

Bármennyire egyszerűnek s könnyűnek lássék is a carbonsavak felismerése, mégis elég gyakran megtörténik, hogy felismerésük bizonytalanná válik. Már a phenoloktól való megkülönböztetést gyakran megnehezíti az, hogy a phenolokban levő hydroxylgyök savjellegét a szomszédságában helyettesített negatív gyök annyira megerősíti, hogy az ily phenolok hasonlóan a carbonsavakhoz, nátriumcarbonátoldatban pezsgés közben oldódnak, sósavas alkohollal összetett étert létesítenek, s phosphorpentachloriddal savgyökhloridot, ammoniával amidokat létesítenek. De egyéb vegyületsoporknál is tapasztalható, hogy a hydroxyl savjellegét kölcsönöz a vegyületnek, pl. ez az eset fordul elő a tetronsavszerű oxylactonoknál.



továbbá a hydroresorcineknél, isoxazoloknál, némely oxymethylénvegyületeknél, továbbá a húgysavnál, nitrobarbitursavnál stb.

E mellett más irányban sem teljesen megbízható ez a reakció. Miként egyes gyökök a savi jelleget növelik, mások ismét, pl. az aminos csoport csökkentheti úgyannyira, hogy ily vegyületek a carboxylcsoport jelenlétének ellenére is közömbösen hatnak s e mellett nátriumcarbonátoldatban sem oldódnak. Azután meg oly valódi carbonsavat is ismertek, a melyek összetett étereket nem létesítenek. Ilyenek egyes aminosavak, bizonyos aromás savak, miből következik, hogy a savak felismerése gyakran kétséssé válhat.

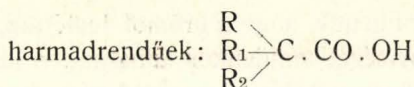
A carbonsavak rendűségének megállapítása.

Nem annyira az elemzés, mint inkább a szerkezet megállapítása miatt gyakran szükséges a savak rendűségét ismerni.

Ugyánis a savak az alkoholokhoz hasonlóan lehetnek

elsőrendűek: $\text{R} \cdot \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH}$

másodrendűek: $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CHCO} \cdot \text{OH} \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{array}$



A savak rendűségének eldöntésére szolgálhat,

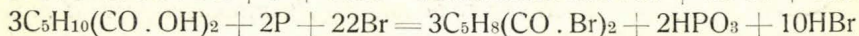
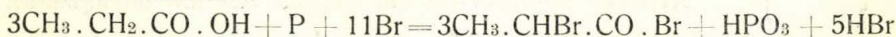
1. A reakció gyorsasága összetett éterek létesítése alkalmával. De míg az alkoholok rendjének megállapításánál a kezdeti sebesség mellett főként a végsebesség értéke fontos, addig a carbonsavaknál a figyelem a kezdeti sebességre irányul, mert a végsebesség szembetűnő különbséget nem mutat.

A módszer elvileg ugyanaz, a melyet az alkoholoknál már megismertettem. A határérték eléréseig a harmadrendű savakat 155 C°-on 400 óráig kell hevíteni, míg az elsőrendű és a másodrendű savakat, ugyanazon a hőmérsékleten elégséges 200 óráig hevíteni.

A határértékek nagyságára nézve közlöm Menshutkin adatait.

	Kezdetsebesség:	Határérték:
Elsőrendű savak: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$	30·86—44·36	67·4—70·9
$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$	43·0	70·8
$\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$	40·3—48·8	72·0—73·9
Másodrendű savak: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$	21·5—29·0	69·5—73·7
$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$	12·1	72·1
$\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_2$	11·6	74·6
Harmadrendű savak: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$	3·5—8·3	72·7—74·2
$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$	3·0	69·3
$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$	8·0	74·7
$\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$	6·8—8·6	72·6—76·5

2. A bróm iránt való viselkedés. Az összetett éter keletkezésének gyorsaságán kívül a rend eldöntésére, nevezetesen pedig az első- és másodrendű savaknak megkülönböztetésére a harmadrendűektől, alkalmas a bróm iránt tanúsított magatartásuk is, a mennyiben az aliphás első- és másodrendű mono- és dicarbonsavak¹ carboxylcsoportjuk száma szerint a következő:



egyenletek szerint 1—1 atóm brómot vesznek igénybe, mindazon esetben, a mikor a carboxyl-csoport szomszédságában legalább egy „α” hidrogén atóm van, míg a harmadrendűekre a bróm egyáltalán nem hat.

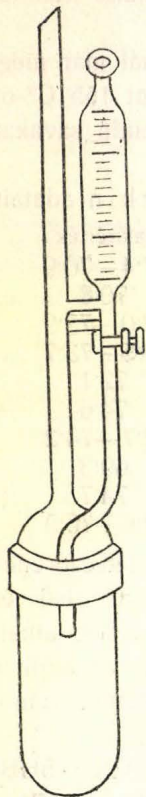
A brómozás végrehajtása.

A használt készülék berendezését a 41. számú rajz érzékíti. A reakció végrehajtására az alsó kémcsőszerű rész szolgál, az (átmérője 3 cm., magassága 10 cm) a mely felfelé kb. 50 cm hosszú léghűtőben folytatódik, míg oldalt kicsiny, cm³-es beosztású csepegtető tölcserűt

¹ A borostyánkősavban és alkylszármazékaiban csupán egy atóm hidrogén helyettesíthetünk brómmal.

visel. E csepegtető tölcserrel elkerülhetjük, hogy a brómot lemérjük, mert a vegyületre bocsájtott bróm mennyiségét mindenkor láthatjuk. A kísérlet végrehajtása céljából az elemzendő anyagból 2—3 g.-ot 0.5 g. vörös phosphorral jól összeelegyítve a készülék kémcsőszerű részébe töltjük, majd 3—5 cm³-nyi brómot kis adagokban s lassankint hozzácsepegtetjük.

Ha a hidrogénbromid fejlődése túl renyhe volna, a reakció befejezése végett az elegyet forrásban levő vízben tartjuk addig, míg a hidrogénbromid fejlődése teljesen megszűnik s míg a hűtő csőben vörös brómgözők láthatók. Ha ez bekövetkezett, a fölös brómot ledestilláljuk, a visszamaradó terméket 2—3-szoros mennyiségű abszolút alkoholba folytatjuk s a keletkezett brómozott összetett étert elkülönítve, kellőképpen megtisztítjuk, s benne a brómot a 42-ik oldalon ismertetett eljárás alapján meghatározzuk.



41. rajz.

Az oxysavak reakciói.

Az oxysavakat a carboxyl s a hydroxyl egyidejű reakcióin kívül még a következőkben tárgyaltak is jellemzik.

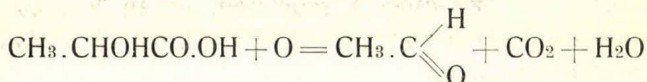
I. Az aliphás oxysavak reakciói.

A) Az „α” oxysavak.

1. Mind magukban, mind sóikban, vízben könnyen oldódnak. Még a rendszerint nehezen oldható calcium- és baryum-sók is jól oldódnak, miáltal vizes oldataiknak calcium- vagy baryumhydroxidoldatba való csepegtetésekor sem keletkezik csapadék. Hevítve, vízre és laktidekre bomlanak.

Reakció ólomperoxiddal s egyéb oxidáló anyagokkal.

2. Ólomperoxiddal, vagy barnakővel főzve a molekulában egy szénatommal kevesebbet tartalmazó aldehide és széndioxidra bomlanak.



E vizsgálat végrehajtása céljából a vizsgálandó anyagból körülbelül 1 g.-ot feloldunk 25—30 cm³ vízben, hozzáelegyítünk 2—3 g. finom porrártört barnakövet, 5—10 cm³ 25% phosphorsavat és az elegyet gőzáramban desztilláljuk. Ha „α” oxysav volt jelen, élénk széndioxid-fejlődés következik be, a ledestillált víz pedig phenylhydrazinnal, vagy hydroxylaminnal az aldehidekre jellemző reakciót mutatja.

Reakció tömény sósavval, kénsavval stb.

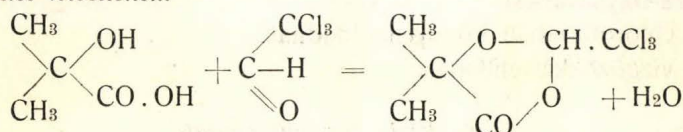
3. Tömény sósavval főzve hangyasavra és aldehyde, vagy ketonra és esetleg kevés „α” halogénsavra bomlanak, melyek gőzáramban le-desztillálva, a párladéokban kimutathatók.

Hasonló változást idéznek elő:

4. kénsav, 5. thyonylchlorid stb. is.

Reakció chlorállal.

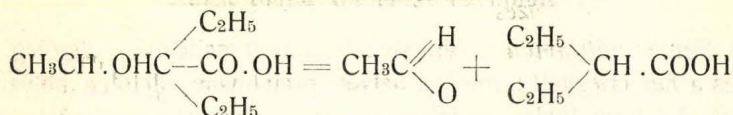
6. Chlorállal hevítve jól kristályosodó s csapadékszerűen leváló chloralideket létesítenek.



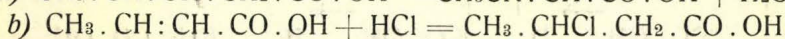
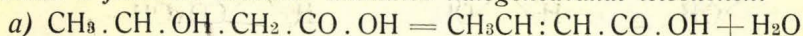
A kémlelést úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból kb. 1 g.-ot bombacsőben, mintegy 3—4-szer annyi víztől mentes chlorállal elegyítjük, majd 5—6 óra hosszat 120—160 C°-on hevítjük, mire a reakciós termék rendszerint kristályosan megmered, a fölös kondenzáló anyagtól chloroformból, vagy benzolból való átkristályosítással, esetleg gőzáramban való desztillálással tisztítható.

B) A „β” oxysavak.

1. Az első- és másodrendű savak változatlanul ledesztillálhatóak, ellenben a harmadrendűek aldehyde és savra bomlanak.

**Reakció tömény sósavval.**

2. Tömény sósavval főzve vízre s telítetlen savakra bomlanak, mely utóbbiak a jelenlevő sósavval addicziós halogénsavakat létesítenek.

**Reakció nátriumhydroxiddal.**

3. 10%-os nátriumhydroxidoldattal főzve, szintén telítetlen savakat létesítenek.

A „γ” oxysavak.

Szabad állapotban ezek nem ismertek, mert már közönséges hőfokon a víz elemeit elvesztik és „γ” laktonokká változnak. Ezüstsóik nagyon állandóak és jól kristályosíthatók.

II. Az aromás oxysavak reakciói.

Vízben oldódnak s jól kristályosodnak, hevítéskor a víz elemeinek kiválása következtében laktonok csak nagy ritkán keletkeznek belőlük. Alkáli-fémcarbonátok vizes oldatában pezsgéssel oldódnak. A reakcióban csak a carboxylcsoport vesz részt. A phenolcsoport csupán erős bázisokkal (káli- vagy nátrónlúg) reagál.

Az ortho-oxysavak reakciói.

Az ortho-oxysavakra különösen jellemző, hogy ellentétben a meta- és a para-oxysavakkal

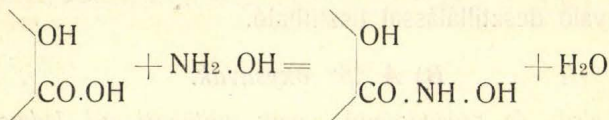
1. chloroformban könnyen oldódnak,
2. vízgőzökkel elillannak.

Reakció ferrichloriddal.

3. Ferrichlorid vizes oldatával erősen színeződnek.

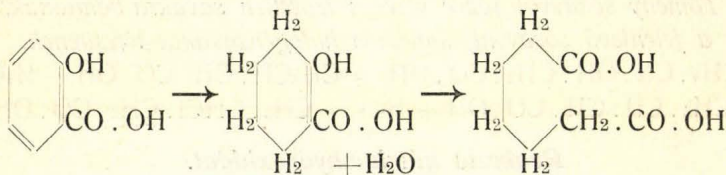
Reakció hydroxylaminnal.

4. Hydroxylaminnal a jól kristályosodó hydroxámsavakat létesítik.



Reakció redukáló anyagokkal.

5. Fémcs nátriummal redukálva, hexahydrosalicylsav, illetőleg homologok és a helyettesített termékek helyett pimelinsav, illetőleg helyettesített termékei és homologjai keletkeznek, minthogy közbeesőleg keletkezett tetrahydrosav a víz elemeit felveszi és a gyűrűszerű kapcsolódás megszűnik.

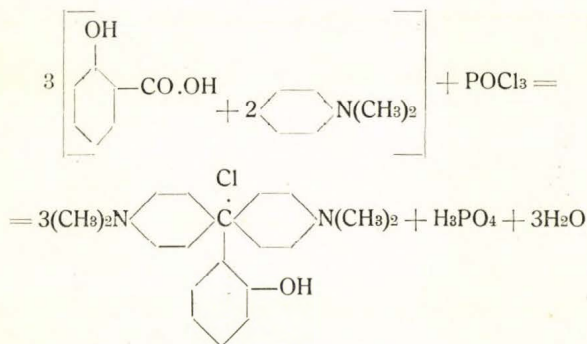


A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból kb. 5—10 g.-ot 50-szer annyi amylalkoholban oldunk, gyengén hígítjuk, felforraljuk, s szüntelen forralás és széndioxid behajtása közben részletekben, 10-szer annyi fémcs nátriummal elegyítjük. A keletkezett pimelinsavakat a telítetlen melléktermékektől, káliumpermanganáttal való oxidálással különítjük el.

Chemiai jellemére nézve a pimelinsav teljesen telített dicarbonsav, közömbös és savanyú sókat és összetett étereket létesít. Vízetelvonó anyagok, nevezetesen zinkchlorid, vagy chlorkénsav hatására, a borostyánkősavhoz hasonlóan, vizet veszít és bennsőanhydrideket létesít, melyek resorcinnal vagy egyéb a p. helyzetben nem helyettesített phenollal kondenzálva, lúgokban élénk színnel oldódó pimeleinetek létesítenek.

Reakció dimethylanilinnal.

6. Dimethylanilinnal phosphoroxychlorid és zinkchlorid jelenlétében élénkvölgd, vagy kékesvölgd színű malachitvölgd sorozatba tartozó festékek keletkeznek:



A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból 1 g.-ot 2 g. dimethylanilinnal jól össze elegyítjük, azután 0.5 g.-nyi phosphoroxychloriddal s ugyanannyi frissen olvasztott, porrá tört zinkchloriddal lassan összekeverjük és vízfürdőn kb. 2 óra hosszat melegítjük. A reakció így befejeződik és a keletkezett festéket híg sósavas vízzel ki-lúgozhatjuk.

A vonadék színe rendszerint völgdes, vagy kékes-völgd. Nátrium-hydroxidoldattal völgdes-sárga csapadék keletkezik, mely tömény kénsavban sárga színnel oldódik.

Reakció phtalsavanhydriddel.

7. Phtalsavanhydriddel kondenzáló anyagok jelenlétében (kénsav, zinkchlorid stb.) lúgokban élénk színnel oldódó phtaleinek létesülnek.

Reakció végrehajtását l. a 83. sz. oldalon.

A metaoxysavak reakciói.

Ezeket jellemzi, hogy

1. Vízgőzzel nem illanók,
2. chloroformban nehezen oldódnak.

Reakció hydroxylaminnal.

3. Hydroxylaminnal nem egyesülnek.

Reakció dimethylanilinnel.

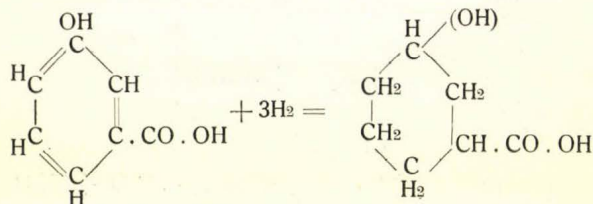
4. Dimethylanilinnel phosphoroxychlorid és zinkchlorid együttes hatására sárga színű auramineket létesítenek.

A reakció végrehajtását lásd fent.

A híg sósavas vonadék sárga. Lúgoktól az oldat csakhamar színét veszti, miközben alaktalan, fehér csapadék válik le.

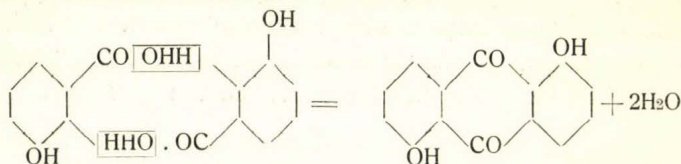
Reakció nátriummal való redukáláskor.

5. Nátriummal redukálva oxymethyléncarbonsavakat létesítenek



A reakció végrehajtása az orthoszármazékokkal.

A keletkezett oxymethyléncarbonsavakat jellemzi, hogy telített, aliphás 1·3 oxycarbonsavakhoz hasonló sajátosságuk van, s tömény kénsavval, vagy tömény káliumhydroxiddal 200 C° körül 2—3 óra hosszat hevítve, oxyanthrachinonokat létesítenek.

**Reakció phtalsavanhydriddel.**

6. Phtalsavanhydriddel kondenzáló anyagok hatására (zinkchlorid, stanichlorid stb.) lúgokban élénk fluoreszkálással oldódó phtaleinek keletkeznek.

Reakció végrehajtását l. a 83. oldalon.

A paraoxysavak reakciói.

Paraoxysavak végül arról ismerhetők fel, hogy

1. vízgőzzel nem illanók,
2. chloroformban teljesen oldhatatlanok,
3. hydroxylaminnal kondenzált termékeket nem alkotnak,
4. thionylchloriddal szemben teljesen közömbösek,
5. phtalsavanhydrid hatására nem változnak.

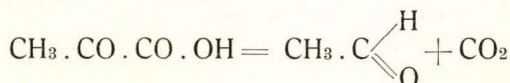
A ketonsavak reakciói.

A carbonyl- és carboxylcsoport viszonylagos helyzetének következtében e vegyület-csoportoknak, a ketonokra és a carbonsavakra jellegzetes reakcióin kívül egyéb sajátos reakciói is vannak.

A) Az 1,2 ketonsavak.

Reakció híg ásványi savakkal.

1. *Hígított ásványi savakkal 150 C⁰-ra hevítve, széndioxidot veszítenek és aldehidekké alakulnak át.*



Kémszerként egy rész vízből s két rész kénsavból álló elegyet használunk. A reakció elvégezhetése céljából a kémlelendő anyagból kicsiny lombikba 1—2 g.-ot mérünk, majd 10—15 cm³ kémszerrel elegyítve hevítjük. Az elszálló gőzöket kondenzáljuk s aldehydre a 92. számú oldalon tárgyalt módon kémleljük.

Reakció dimethylanilinnel.

2. *Dimethylanilinnel és zinkchloriddal főzve, aldehydeketkezés és kondenzáció következtében a malachitzöld leukobázisai származnak.*

Ha például phenylglyoxylsavból 1 g.-ot 2 g. dimethylanilinnel és 1 g. zinkchloriddal néhány csepp víz jelenlétében összeolvasztunk, majd vízfürdön mintegy 4 óra hosszat főzzük, tetramethyldiamidotriphenylmethán keletkezik, a mely 3—5 cm³ tömény sósavban oldva, ólomperoxidpasztával keverve, élénk zöldes színeződést létesít.

Ez a reakció azonban számos ortho-helyzetű anhydridet, laktont és dicarbonsavat is jellemez.

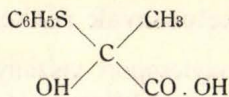
Reakció phenolokkal.

3. *Phenollal és tömény kénsavval vörös festékek állanak elő.*

A reakció kivételre a vizsgálandó anyagból 1 g.-ot kb. 2 g. phenollal és 1 cm³ tömény kénsavval elegyítünk és olajfürdőbe helyezzük; a fürdő hőfokát előzőleg 120 C⁰-ra pontosan beállítjuk. 2—3 órai hevítés után az elegy rendszerint élénk színűvé válik, kihűlve megmered, lúgokban feltűnő s élénk színváltozással oldódik.

Reakció phenylmerkaptánokkal.

4. *Phenylmerkaptánnal, mint egyáltalában a merkaptánokkal jól kristályosodó addicziós származékokat létesítenek,*



melyek száraz hidrogénchlorid hatására „α” dithiocarbonsavakká alakulnak.

Az 1,3 ketonsavak.

Ezek szabad állapotban rendkívül bomlékonyak, ellenben összetett étereik nagyon állandók.

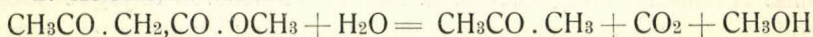
Reakció savak és bázisok jelenlétében.

Az 1,3 ketonsavéterek bázisok, illetőleg savak hatására két különböző irányban bomlanak.

1. Keletkezik sav:



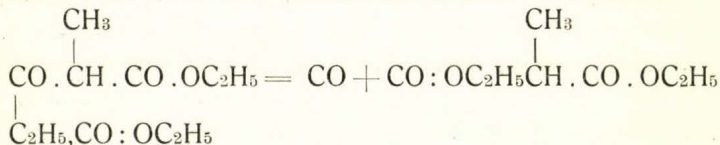
2. Keletkezik keton:



Mindkét reakció rendszerint egymás mellett folyik le. Nagyon híg ($1/10$ normál) káliumhydroxid- vagy baryumhydroxidoldattal, vagy kén-savval, vagy sósavval (1 r. sav, 2 r. víz) főzve túlnyomóan keton keletkezik, míg tömény alkoholos káliumhydroxiddal főként sav keletkezik.

Az oxálecetéter és homologjai, úgyszintén származékai is, még egy harmadik fajta bomláson mennek keresztül, t. i. szénoxid is keletkezik.

Ezek a vegyületek ugyanis 200°C -ot meg nem haladó hőmérsékleten szénmonoxidot veszítenek és malonsavéter keletkezik:



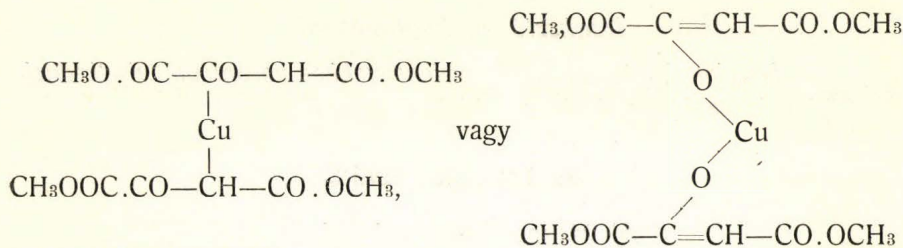
Kivéve azt az esetet, mikor a metylén-csoport második hidrogén-atómja is helyettesítve van.

A szénmonoxid rendszerint mennyiségi pontossággal válik ki, úgy, hogy e reakciót gyakran a tisztán csak nehezen elkülöníthető éter mennyiségi meghatározására is felhasználhatjuk.

A módszer kiviteléről később, a mennyiségi meghatározásra alkalmas módszerek közt lesz szó.

Reakció alkálifémhydroxidokkal.

2. Az 1,3 ketonsavéterek lúgokban, sók képződése közben oldódnak, az ekként keletkező vegyületek nehéz fémek sóival, nevezetesen réz-acetáttal kristályos csapadékot létesítenek, a melyeknek szerkezetét



képlettel fejezhetjük ki.

Reakció merkaptánokkal.

3. Phenylmerkaptánokkal addiczió útján nem egyesülnek. Ellenben száraz sósav hatására vízkiválás kíséretében jól kristályosodó 1,2 dithio-phenylvajsavéterek keletkeznek.

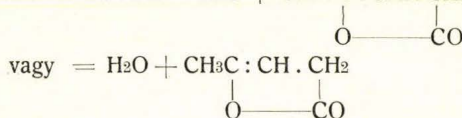
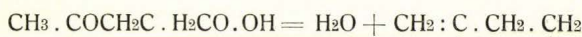
Reakció phenylhydrazinnal.

4. Phenylhydrazinnal pyrazolok képződése közben változnak, a melyek redukáló anyagok hatására pyrazolinekké alakulnak át.

A reakció végrehajtását l. a 98. sz. oldalon.

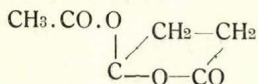
Az 1,4 ketonsavak.

1. Az 1,4 ketonsavak szabad állapotban állandó és bomlás nélkül desztillálható vegyületek. Összetettétereik vízben oldhatók. Forráspontjukon hosszabb ideig hevítve, vizet veszítenek és telítetlen laktonokká változnak.



Reakció eczetsavanhydriddel.

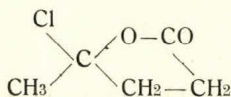
2. Eczetsavanhydriddel jól kristályosodó acetyl származékokká változnak, melyeknek valószínű szerkezete:



A reakció végrehajtását l. a 71. sz. oldalon.

Reakció acetylchloriddal.

3. Acetylchloriddal savchloridok létesülnek, a melyeknek szerkezete a következő:



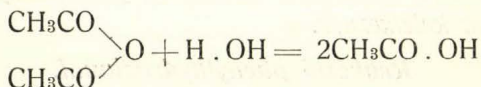
A reakció végrehajtását l. a 70. sz. oldalon.

Reakció merkaptánokkal.

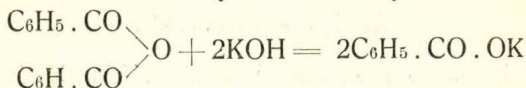
4. *Phenylmerkaptánnal az 1,3 ketonsavakhoz hasonlóan viselkednek.*
Lásd bővebben a 117. sz. oldalon.

A savanhydridek reakciói.**A) Monocarbonsavanhydridek.**

1. Sajátos szagú olajszerű, avagy kristályos halmazállapotú vegyületek. Vízben oldhatatlanok, közömbösök, ellenben huzamosabb ideig tartó állás után, avagy melegítés alkalmával a víz elemeit felvéve, savhydráttá változnak.

**Reakció bázisokkal.**

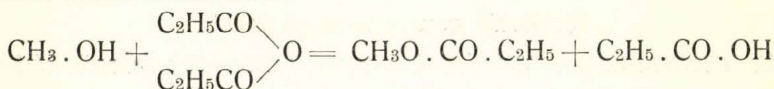
2. *Bázisokkal, főként kálium- vagy nátriumhydroxiddal elszappanosodnak. A keletkezett savak a jelenlevő alkálifémekkel sókat létesítenek.*



A reakcióhoz kb. 0.3–0.5 g. savanhydridet használunk s kb. 10–15 cm³ normális kálium- vagy nátriumhydroxidoldattal forraljuk. Rövid ideig tartó forralás után a savanhydridek sók keletkezése következtében feloldódnak.

Reakció alkoholokkal.

3. *Methyl- vagy aethylalkohollal, úgy szintén más alkoholokkal is összetett éterek keletkeznek:*

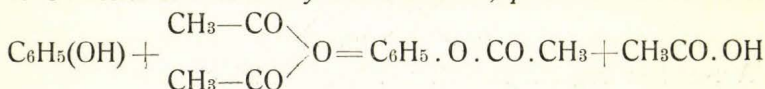


A reakciót úgy végezzük, hogy 3–5 g. savanhydridet 15–20 cm³ abszolút aethylalkohollal elegyítünk, azután az elegyet egy-két csepp kénsavval, vagy borsószemnyi zinkchloriddal, vízfürdőn mintegy 1/2 óráig forraljuk, végre az elegyet fölös vízbe öntjük, mire az összetett éterek többnyire kellemes szagú, illatos olajakként kiválnak.

(Sajátságairól a 121. sz. oldalon lesz szó.)

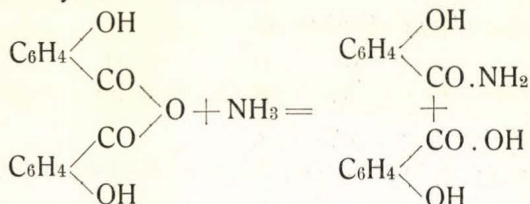
Reakció phenolokkal.

4. *Összetett éter és savhydrát keletkezik, phenolok hatására is:*



Reakció ammoniával és szerves aminokkal.

5. Ammoniával és hozzá hasonlóan szerves aminokkal amidokat létesítenek, melyek vízben rendszerint oldhatatlanok, vagy nehezen oldódnak s vízből kristályosan válnak ki.



A kémlelés céljából oldjunk fel a vizsgálandó anyagból kb. 1 g.-ot, 5—10 cm³-nyi tömény vizes ammoniában, forraljuk vízfürdőn, $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ óráig; azután hűtsük le. *Savanhydrid* jelenlétében a keletkezett *savgyök-amidok* csakhamar kristályosan válnak ki.

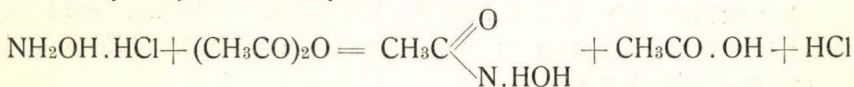
(Felismerésükről a savamidoknál.)

Hasonlóan kémlelünk vízben jól oldódó szerves *aminokkal* is, melyekből legcélszerűbb 30—33%-os oldatokat használni kémszerűl.

Anilin-nel, s általában vízben nehezen oldható aromás *aminokkal* úgy járunk el, hogy a vizsgálandó anyagot 2—3-szor annyi éterben, vagy még inkább benzolban oldott aminnal elegyítjük s visszafolyós hűtővel felszerelt lombikban forraljuk. Ha a reakció befejeződött, a fölös oldószert ledesztilláljuk és a visszamaradó savamidot vízbeöntéssel különítjük el.

Reakció hydroxylaminnal.

6. Hydroxylaminchlorhydráttal az

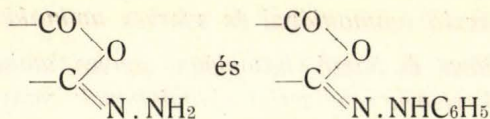


egyenlet szerint hydroxámsavak keletkeznek.

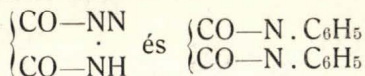
A kémlelést úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból kb. 1 g.-ot 0.5 g. finom porrá tört hydroxylaminchlorhydráttal vízfürdőn mindaddig forralunk, míg a hydroxylaminchlorhydrát az anhydridben erős só-savfejlődés következtében teljesen feloldódik. Ezután a reakciós tömeget lehűtjük, mintegy 5 cm³ vízzel felhigítjuk, alkálifémcarbonáttal közömbösítjük s fölös cupriacetáttal elegyítjük, mikor a keletkezett hydroxámsav lúgos rézsója csapadék alakjában kiválik.

Reakció hydrazinhydráttal.

7. Hydrazinhydráttal, valamint a szerves hydrazinokkal, phenylhydrazinnal és homologjaival a zsírsorozatban, a benzaldehiddel könnyen bomló



„α“ hidrazidek,
az aromás sorokban ellenben az



szerkezetű „β“ hidrazidek keletkeznek.

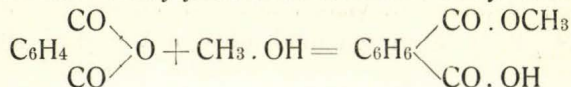
A kémlelés az amidoknál már tárgyalt módokon történik.

B) Bi- és polycarbonsavanhydridek.

1. Általános sajátágaikban, úgyszintén víz, valamint alkálifémhidroxidok irányában tanúsított magatartásukban a monocarbonsavanhydrid-del megegyeznek.

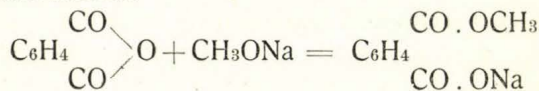
Reakció alkoholokkal.

2. Alkoholokkal, ellentétben a monocarbonsavanhydridekkel, nátrium-carbonátos vízben széndioxidfejlődés közben oldódó savanyú étereket létesítenek.



A kísérletet úgy hajtjuk végre, hogy a vizsgálandó anhydridből néhány g.-ot fölös abszolút alkohollal vízfürdőn, kb. $\frac{1}{2}$ —1 óra hosszat forralunk, azután az elegyet nátriumcarbonát-oldatba öntjük és cseppenként salétrom-savval telítjük mindaddig, míg a pezsgés megszűnik; ezüstnitrát-oldattal elegyítjük, mire a savanyú éter ezüstsója csapadék alakjában kiválik.

Még czélszerűbb alkohol helyett alkoholátot használni, mert így azonnal a savanyú éter sója áll elő, mely vízben könnyen oldódik s így egyszerűen elkülöníthető.



A reakció végrehajtása céljából a vizsgálandó savanhydridet valamely alkoholát fölös mennyiségével (2—3-szoros mennyiség) jól össze elegyítjük, visszafolyós hűtővel ellátott edényben rövid ideig forraljuk s a reakció befejeztével a tömeget sok vízbe öntve, ezüstnitráttal elegyítjük, mire a savanyú éter ezüstsója kiválik.

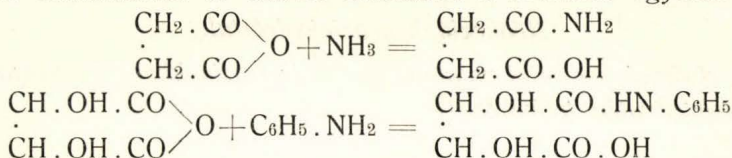
Reakció phenolokkal.

3. Phenolokkal (kivéve a parahelyzetben helyettesített termékeket) lúgokban oldódó élénk színű festékek keletkeznek.

A phenolok közül főként a resorcin alkalmas erre a reakcióra. A reakció végzésekor úgy járunk el, miként a 83. sz. oldalon leírtam.

Reakció ammoniával és szerves aminokkal.

4. Ammoniával és szerves aminokkal a következő egyenlet szerint

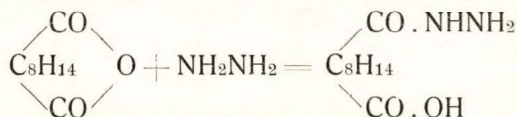


savanyú savamidok keletkeznek, a melyek a savanyú éterekhez hasonlóan lúgban és nátriumcarbonát-oldatban feloldódnak.

A reakciót a 119. sz. oldalon tárgyaltak alapján hajtjuk végre.

Reakció hidrazinhydráttal.

5. Hydrazinhydráttal, valamint a szerves hidrazinokkal a

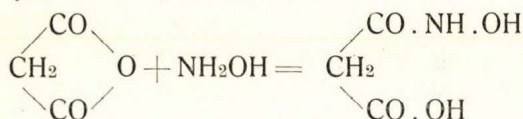


egyenlet értelmében savakban, lúgokban s alkálifémcarbonát-oldatokban egyaránt oldható savanyú savhidrazidok keletkeznek.

A reakciót a 119. sz. oldalon közölt utasítás értelmében végezzük.

Reakció hydroxylaminnal.

6. Hydroxylaminnal hydroxámsavak létesülnek:

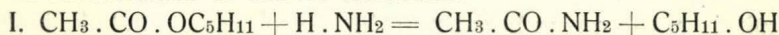


A reakció kivitelét lásd feljebb.

Az összetett éterek felismerésére szolgáló reakciók.**Reakció ammoniával.**

E vegyületekre jellemző, hogy:

1. Ammoniával és szerves aminokkal



II. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$
egyenletek szerint savgyökamid és alkohol keletkezik.

A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó savanhydridből g.-nyi mennyiséget fölös tömény, vizes ammoniával (3—5 cm³) elegyítünk, és visszafolyós hűtővel ellátott lombikban mindaddig forraljuk, míg a vizes és olajos réteg teljesen egyneműnek látszik, és az elegyből kivett próba hideg vízbe cseppentve, kristályos csapadékot létesít.

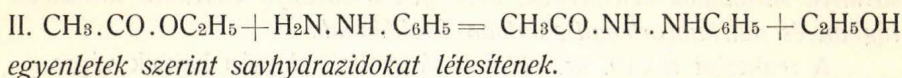
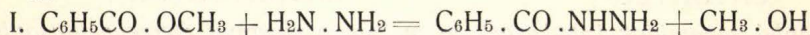
Hasonlóan járunk el *szerves aminokkal* is.

A savamidok sajátságairól a nitrogéntartalmú vegyületek között lesz szó.

Reakció hidrazinhydráttal.

2. *Hydrazinhydráttal, valamint szerves hydrazinokkal (phenylhydrazinnal és helyettesítési termékeivel)*

az

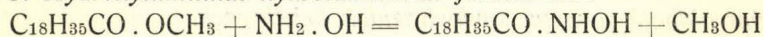


A reakciót úgy végezzük, miként a *savgyökamidoknál* tárgyaltam, figyelemmel lévén főként arra, hogy a hydrazin nagy fölöslegben legyen jelen (3—5-szörös mennyiség) különben megtörténhetik, hogy szimmetriás diazidhydrazinek ($\text{RNH} \cdot \text{NHR}$) létesülnek.

A savhydrazidok sajátságait l. később.

Reakció hydroxylaminnal.

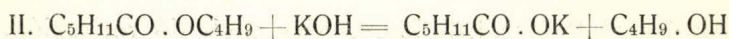
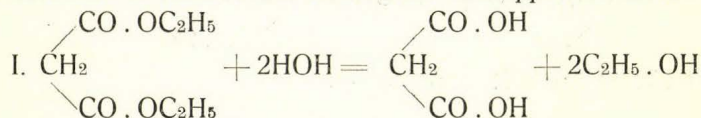
3. *Hydroxylaminnal hydroxámsavak jönnek létre*



A reakciót a savgyökamidokéval leírt módon végezzük.

Reakció vízzel, savakkal és lúgokkal.

4. *Vízzel, még inkább azonban savak, vagy bázisok (kálium- vagy nátriumhydroxid), híg vizes, esetleg alkoholos oldatával forralva, savakat, illetőleg savsókat és alkoholokat létesítenek. Elszappanosíthatók:*



A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból körülbelül 1 g.-ot 25—30 cm³ normális nátrium- vagy káliumhydroxiddal visszafolyós hűtővel ellátott lombikban addig forralunk, míg a reakció kezdetén látható olajszerű réteg teljesen eltűnik; ha ez bekövetkezett, az elegyet lehűtjük és a változatlan bázist normális savval vissza titráljuk, hogy ilyenképpen az elszappanosításhoz szükséges bázis felhasználódásáról meggyőződést szerezhessünk.

Viselkedés fémes nátrium, phosphorhaloidok stb. irányában.

5. Az összetett éterekre fémes nátrium, phosphorhaloidok, thionylchlorid, nátriumamid, alkylmagnézium vegyületek közönséges hőfokon nem hatnak. A magasabb hőfokon keletkező termékek elemzés tekintetében nem fontosak.

Az egyszerű éterek minőségi reakciói.

1. Vízben oldhatatlan, benzinben, benzolban, chloroformban stb. jól oldódó, rendszerint jellegzetes szagú vegyületek.

2. Víz, 3. ammonia s általában a bázisok, 4. hig savak, (félszer normális, vagy normális) sósav, vagy kénsav, 5. fémes nátrium, 6. phosphor-pentoxid, közönséges hőfokon nem hat rájuk.

Úgyszintén nem hatnak rájuk:

7. Phosphorhaloidok, nevezetesen phosphortri- és pentachlorid, phosphoroxychlorid, továbbá phosphortri- és pentabromid, valamint

8. a thionylchlorid;

9. a carbonsavhaloidok és arylsulfonsavhaloidok (acetylchlorid, benzoylchlorid, benzolsulfosavchlorid);

10. a carbonsavanhydridek (ecetsavanhydrid, benzoesavanhydrid stb.)

12. a hydrazinhydrát, valamint szerves hydrazinek; (phenylhydrazin és helyettesítési termékei a szerves hydrazidok, benzhydrazid, semi-carbazid)

13. a hydroxylamin, isocyanatok: (phenylisocyanat, naphtylisocyanat;

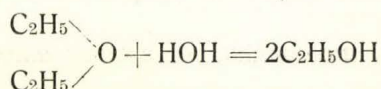
14. a zinkaethyl és magnéziumalkylvegyületek sem.

Reakció kénsavval.

15. A kénsav magatartásáról jegyezzük meg, hogy

a) a tömény kénsav az étereket rendszerint feloldja, a nélkül, hogy szoba hőmérsékén hatna rájuk. Forrásban levő vízfürdön huzamosabb melegítésre mono- és disulfoéterek létesítésével bontja meg az egyszerű étereket.

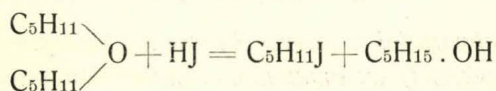
b) 10%-os kénsav kb. 200 C⁰-on vízfelvétellel alakítja át alkohollá.



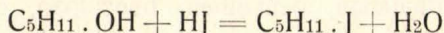
A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból 1—2 g.-ot kb. tízszeres mennyiségű 10%-os kénsavval üvegcsőbe beforrasztunk, azután bombakemenczében 170—200 C⁰-on 4—5 óráig hevítjük. A keletkezett alkoholok a 70-ik oldalon tárgyaltak alapján ismerhetők fel.

Reakció haloidsavakkal.

16. A tömény haloidsavak, főként: a hydrogénbromid és a hydrogén-jodid, az egyszerű étereket alkylhaloiddá és alkohollá változtatják.



A keletkezett alkoholok a reakció további folyamán a haloidsav hatására alkylhaloiddó változnak:



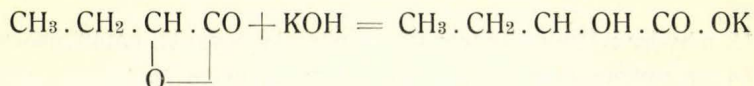
A reakciót úgy hajtjuk végre, hogy az egyszerű éterből körülbelül 1 g.-ot, visszafolyós hűtővel ellátott lombikban, 25—30 cm³ tömény vizes hidrogénjodiddal elegyítve, mintegy 2 óráig forralunk, azután a reakciós tömeget fölő vízbe öntjük, hogy az alkylhaloid kiváljék.

A laktonok felismerésére való reakciók.

Ezeket a chemiai viselkedésükben leginkább az összetett éterekhez hasonló vegyületeket analízis tekintetében főleg a következő sajátságok jellemzik:

Reakció alkálifémhydroxidokkal.

1. Alkáliakkal (káli- vagy nátronlúg) a megfelelő oxisavakká szappanosíthatók el.



Kémszerként normális vizes káli lúg használatos. Még czélszerűbb normális alkoholos kálilúgot alkalmazni. A reakció végrehajtására a vizsgálandó anyagból egy g.-ot 20—25 cm³ vizes (alkoholos) normál kálilúgban oldunk, vagy finoman szétosztunk, majd vízfürdőn addig forraljuk, míg az elegy teljesen egyneművé válik, vagy a kivett próba fölő vízbe cseppentve feloldódik. Ennek bekövetkeztével a reakciós tömeget fölő vízbe öntjük, az előállott oxycarbonsavakat a 110. sz. oldalon tárgyaltak alapján vizsgáljuk tovább.

Reakció ammoniával és szerves aminokkal.

2. Vizes vagy alkoholos ammoniával főzve, két irányban alakulnak át:

Nevezetesen oxysavamid keletkezik, ha a lakton telített és hydroxyl-csoportja első- vagy másodrendű, vagy phenolszerű; kondenzáció útján a vízelemeinek leválása kíséretében imid (laktam) keletkezik, ha a lakton telítetlen és a hydroxylcsoport másod- vagy harmadrendű.

Kémszerként tömény vizes vagy alkoholos ammonia alkalmazandó. A reakció kivitelében azonos az 1. pont alatt tárgyalttal.

Reakció hydrazinokkal.

3. Hydrazinhydráttal s szerves hydrazinokkal (phenylhydrazinnal és helyettesítési termékeivel) az ammoniához hasonlóan viselkednek.

A methylenoxidok minőségi reakciói.**Reakció phloroglucines sósavval.**

1. *Phloroglucines sósav hatására a methylenoxidokból formalin válik ki, mely a jelenlevő phloroglucinnal a*



egyenlet szerint, kristályos csapadékként leváló formaldehyd-phloroglucidot létesíti.

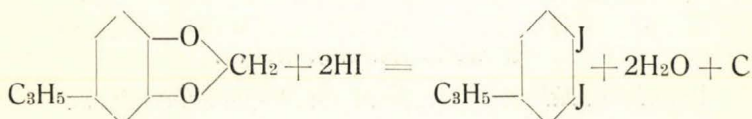
A kémszerként használatos oldat 10 g. vegytiszta phloroglucinból, 450 cm³ vízből és 450 cm³ 1·19 sűrűségű sósavból készül.

A kémlelés kivételére az elemzendő anyagból 0·1—0·2 g. kicsiny lombikban, 5 cm³ vízzel s 30 cm³ phloroglucin-oldattal vízfürdőn, mintegy 2 óra hosszat forralandó. A mennyiben methylenéterek volnának jelen, a keletkező formaldehyd-phloroglucid folytán az oldat rendszerint már néhány perc elteltével megzavarosodik. A huzamosabb ideig tartó hevítés csupán a reakció tökéletesebb lefolyásához szükséges.

Egyes, ellentállóbb vegyületeknél a fenti kémszerrel nem lehet célzt érni. Ily esetekben kémszerként 3 g. phloroglucinból, 100—150 g. vízből s 100 g. tömény kénsavból készült elegyet kell használni, melylyel a fentiekhez hasonlóan járunk el.

Reakció hidrogénjodidoldattal.

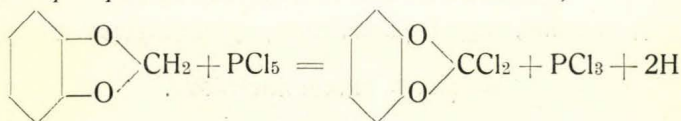
2. *Tömény hidrogénjodidoldat a methylenoxidokat szénleválással bontja meg.*



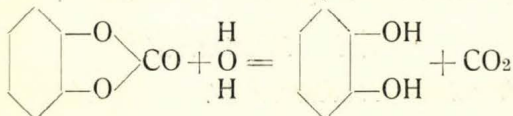
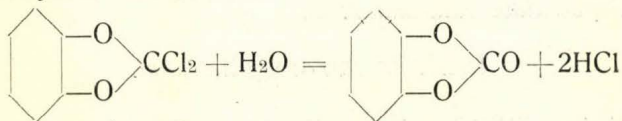
A reakció végrehajtása teljesen azonos az egyszerű étereknél a 123. sz. lapon már tárgyaltakkal.

Reakció phosphorpentachloriddal.

3. *Phosphorpentachloriddal chloridokká alakulnak,*



melyek vízzel főzve a következő:

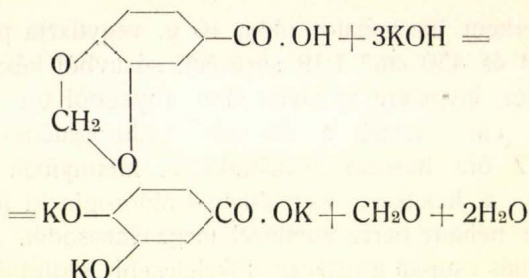


egyenletek értelmében széndioxid fejlődése közben hydroxylszármazékokat létesítenek.

A reakció kivitelében megegyezik a 76. sz. oldalon az alkoholoknál tárgyaltakkal.

Reakció bázisokkal.

3. Bázisokkal, főként kálium- vagy nátriumhydroxiddal elszappanosíthatók.



A reakció végrehajtásához az anyagból kb. 3—5 g.-ot káliumhydroxiddal s ugyanannyi abszolút alkohollal elegyítve, bomba csőben 150—180 C° hőmérséken 4—5 óra hosszat hevítjük.

A peroxidok és persavak reakciói.

A peroxidokat és persavakat jellemző reakciók:

Reakció káliumjodiddal.

1. A káliumjodid vizes oldatából jódot szabadítanak fel.

Reakció indigóval.

2. Az indigó kénsavas oldatát elszíntelenítik.

Reakció savakkal, vagy lúgokkal.

3. Híg savakkal, vagy lúgokkal főzve, hydrogenperoxidot fejlesztenek.

Reakció mangánacetáttal.

4. Mangánacetát vizes oldatában barnaszínű csapadékot létesítenek, mert mangánperoxidot választanak le.

Reakció ferrovegyületekkel.

5. Ferrovegyületeket ferrivegyületekké oxidálnak.

Reakció sósavval.

6. Sósavból chlort szabadítanak fel.

Reakció baryumhydroxidoldattal.

7. *Baryumhydroxidoldattal rázva csapadékot létesítenek, a mi baryumperoxid.*

Reakció titánsavval.

8. *Titánsav híg, kénsavas oldatával sárga színeződést idéznek elő.*

Reakció vanadinsavval.

9. *A vanadinsav kékes-zöldes kénsavas oldatát rózsaszínre, vöröses-kékre, avagy barnára változtathatják.*

Az ózonidok felismerésére szolgáló reakciók.

Az ózonidokra jellemző reakciók:

Reakció káliumjodiddal.

1. *Káliumjodit oldatából jódot választanak ki.*

Reakció indigóval.

2. *Az indigó kénsavas oldatát elszíntelenítik.*

Reakció kénsavval.

3. *Tömény kénsav réacseppentésekor robbanásszerűleg bomlanak és elszínesednek.*

Reakció vízzel.

4. *Vízzel főzve, hidrogénperoxidot fejlesztve aldehidekre, ketonokra s peroxidokra bomlanak.*

Ezt az ózonidok jellemzésére különösen alkalmas eljárást akként végezzük, hogy a vizsgálandó vegyületet 10—20 annyi vízzel elegyítjük, egy ideig közönséges hőmérsékleten állani hagyjuk, majd gőzáramban desztilláljuk, hogy a rendszerint illó *aldehideket* a nem illó egyéb származékoktól elkülöníthessük. Ha a közönséges hőmérsékletű vízzel a hatás túlságosan heves volna, jeges vizet alkalmazunk s a reakciót közönséges hőmérsékleten hagyjuk lefolyni, hogy a robbanást kikerüljük.

A víz mellett még számos más anyag is használható. Így nátrium-amalgam, melylyel éteres oldatban redukálhatók.

Ezt a reakciót a legczélszerűbb kaucsukból előállítható ózoniddei megkísérelni.

Szén-, hidrogén- és nitrogéntartalmú vegyületek.

Az aminok és az ammoniumbázisok minőségi reakciói.

Általános sajátosságok.

1. Rendszerint folyékony, vagy szilárd (ritkán gáznemű) halmazállapotú, lúgos kémhatású vegyületek, melyek alkoholban, éterben, valamint gyakran vízben is jól oldódnak. Egyeseknek szaga jellemző, azonban legtöbb közülök szagtalan. Savakkal (sósavval, kénsavval, salétromsav) sókat alkotnak. Ezek közönséges hőfokon szilárdak. Jellemző s közös sajátága e vegyületeknek, valamint sóiknak, hogy az elektromos áramot vezetik. Vezetőképességük néha az ammoniumhydroxidénál jóval nagyobb. Ez a sajátág nem csupán minőségi felismerésükre, hanem mennyiségi meghatározásukra is sikeresen használható. Egyesek főként a növényi s állati testből kiválasztott bonyolultabb szerkezetűek, a poláros fény síkját is forgatják.

Reakció sósavval, kénsavval stb.

2. Ha valamely szerves bázist vízben oldunk, vagy finoman szétosztunk és az oldatba sósavat, salétromsavat, vagy kénsavat csepegtetünk: akkor a vízben rendszerint jól oldódó chloridja, nitrátja, vagy sulfatja keletkezik. Akkor sem áll elő csapadék, ha alkoholos oldataikba tömény sósavas alkoholt csepegtetünk, mert e bázisok sósavas sói rendszerint alkoholban is oldhatók, úgy hogy ez úton lehetséges őket egyrészt a vízben oldhatatlan szerves elegyektől, másrészt az alkoholban oldhatatlan szervetlen sóktól, ammoniumchloridtól különválasztani.

Reakció phosphorwolframsavval, phosphormolybdénsavval stb.

3. Csepegtessünk a bázisnak, vagy sósavas sójának vizes oldatába 10%-os phosphorwolframsavat, vagy 10%-os phosphormolybdénsavat, esetleg 10%-os silicowolframsavat: a megfelelő savsó csapadék alakjában kiválik. E csapadékból a bázist leválaszthatjuk, ha a sőt mésztejjel, vagy baryumhydroxidoldattal pállítjuk, mikor a bázis feloldódik, a calciumot, vagy baryumot pedig széndioxiddal kiválaszthatjuk.

Reakció oxalsavval, pikrinsavval, káliumferrocyanáttal, rhodanáttal stb.

4. Ugyancsak csapadék áll elő akkor is, ha a bázis alkoholos oldatát tömény alkoholos oxálsavval, éteres pikrinsavval, vagy sósavas sóik vizes oldatát káliumferrocyanat, káliumrhodanat, cuprichlorid, platina-chlorid, esetleg stannichlorid vizes oldatával elegyítjük.

Az elsőrendű aminok minőségi reakciói.

Az említett közös sajátságokon kívül az aminok különböző fajait különleges sajátságok is jellemzik.

Reakció metaphosphorsavval.

1. Ha valamely elsőrendű amin alkoholos oldatába metaphosphorsav vizes oldatát csepegtetjük, vízben nehezen oldható, alkoholban oldhatatlan csapadék keletkezik. Fölös metaphosphorsav alkalmazását kerülni kell, mert ez a keletkezett csapadékot feloldja.

Isonitril-reakció.

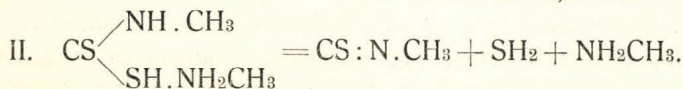
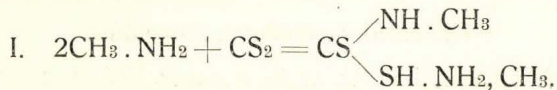
2. Alkoholos káliumhydroxiddal s chloroformmal melegítve, isonitrilek keletkezése miatt undorító, kellemetlen szag érzik.



Kivétel: Oldjunk fel a vizsgálandó anyagból néhány cg.-ot 1—2 cm³ alkoholban, öntsünk hozzá ugyanannyi alkoholos kálium- vagy nátriumhydroxidot s néhány csepp chloroformot és enyhén melegítsük meg. Ha szűros, undorító szagot tapasztalunk, ez annak a jele, hogy elsőrendű amin van jelen.

Reakció széndisulfiddal.

3. Széndisulfiddal az aliphás elsőrendű aminok dithiocarbaminsavas származékokat létesítenek, melyek fém sókkal nevezetesen mercurichloriddal, ferrichloriddal, ezüstnitráttal, hydrogénsulfid leválása közben, szűros szagú, mustárolajakká alakulnak.

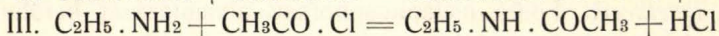
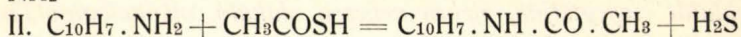
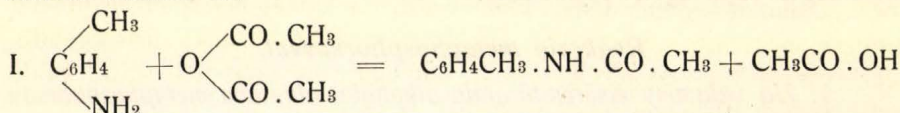


E reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó aminből néhány cg.-ot feloldunk 0.2—0.3 cm³ alkoholban, azután egyenlő térfogatú széndisulfiddal elegyítjük, enyhén melegítjük, a fölös alkoholt és széndisulfidot elpárologtatjuk s néhány csepp mercurichlorid vizes oldatát öntve hozzá, tovább hevítjük. Ha ilyenkor a mustárolaj szűros szaga érezhetővé válik, aliphás, esetleg aromás elsőrendű aminnal van dolgunk.

A mercurichloridot azonban nem szabad fölöslegben alkalmazni, mert megtörténhetik, hogy a mustárolaj kénje teljesen kiválik s cyanéter keletkezik, mely a jelenlevő víz hatására alkylcarbamidra és szén-oxidra bomlik; de az is megtörténhetik, hogy az elsőrendű amin visszaalakul és a mustárolaj szűros szagát nem érezzük.

Reakció ecetsavanhydriddel, acetylchloriddal stb.

4. *Ecetsavanhydriddel, thioecetsavval, acetylchloriddal stb. acetamidok állanak elő.*

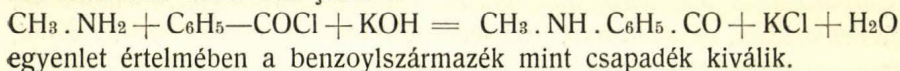


A reakció kivitele végett oldjunk a vizsgálandó anyagból 0.5—1.0 g.-ot tízszeres súlymennyiségű ecetsavban, majd elegyítsük a vizsgálandó anyag ecetsavas oldatát cseppenként 1—2 cm³ *ecetsavanhydriddel*, 2. *thioecetsavval*, avagy 3. *acetylchloriddal*, majd rövid idejű állás után öntsük az elegyet fölös vízbe, mire az *acetamid* létesül, mely *csapadék* alakjában leválik.

Reakció benzoylchloriddal.

5. *Benzoylchloriddal az ugyancsak jól kristályosodó benzoylamidok állanak elő.*

Kivitel: A vizsgálandó anyagból oszlassunk el 0.5—1.0 g.-ot 5—10 cm³ 10%-os kálium- vagy nátriumhydroxidoldatban s elegyítsük cseppenként 1—2 cm³ benzoylchloriddal; az elegyet rázzuk jól össze; ha néhány percz múlva a kémszer szúrós szaga eltűnt, öntsük az elegyet vízbe. Ha elsőrendű amin volt jelen a

**Reakció benzolsulfochloriddal.**

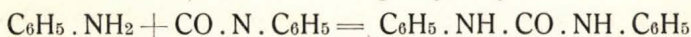
6. Elemzés tekintetében az acylszármazékoknál fontosabbak az aryl-sulfosavak (bensolsulfosav, p.-toluolsulfosav, naphtalinsulfosav, anthrachinonsulfosav) származékai, mert nemcsak valamely első-, másod- vagy harmadrendű amin felismerését, hanem egyúttal különválasztásukat is lehetővé teszik. A *benzolsulfochlorid* (és a többi *arylsulfochlorid* is) *elsőrendű aminokkal kálilúgban jól oldódó, másodrendűekkel kálilúgban oldhatatlan phenysulfonamidokat létesít, míg harmadrendű aminokra a bensolsulfochlorid lúgos közegben egyáltalán nem hat.*

E reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó bázisból 4—5 cg.-ot 2—3 cm³ 10%-os kálilúgban oldunk s néhány csepp (5—6) phenylsulfochloriddal elegyítve, erősen összerázzuk; két-három percz elteltével a sulfochlorid rendszerint eltűnik. Erre néhány perczig melegítjük, hogy a kémszer szúrós szaga teljesen eltűnjék, figyelve arra, hogy az elegy állandóan lúgos maradjon. A reakció befejeztével az oldat teljesen átlátszó s a keletkezett benzolsulfonamid csakis sósav hozzáöntésére válik le.

A benzolsulfochloridon kívül ily sikeresen alkalmazható a toluol-sulfochlorid, a naphthalinsulfochlorid, valamint az anthrachinonsulfochlorid is. Az utóbbi segítségével előállott sulfamidok főleg azért fontosak, mert alkoholos oldatuk fölös, tömény (25%) kálilúg hatására elsődrendű aminok esetében sárga, vagy sárgás-vörös színt öltenek; másodrendű amin jelenlétében színeződés nincs, úgy hogy ily módon lehetővé válik színreakció útján is a szerkezetre következtetni.

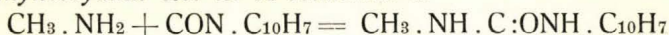
Reakció phenylisocyanáttal.

7. Az elsődrendű aminokra hat a phenylisocyanát is.



A reakció végrehajtására tegyünk a vizsgálandó anyagból 1 g.-ot ugyanannyi vízmentes éterbe s elegyítsük ugyanakkora térfogatú isocyanát 50%-os abszolút éteres oldatával. Csakhamar az aminisocyanát kristályosan válik le.

Hasonlóan hat az elsődrendű aminokra a naphthylisocyanát, a carboxaethylisocyanát stb. is. A reakciók a



$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CON} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{ONHCOOC}_2\text{H}_5$
egyenletek szerint mennek végbe.

Reakció diazomethánnal, dimethylsulfáttal, formaldehyddel stb.

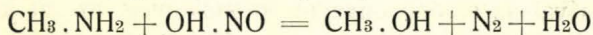
8. Az elsődrendű aminokra hatnak még az alkylhaloidok, diazomethán, dimethylsulfát, formaldehyd, xyliléndibromid, 1,5 dibrompentán, zink-aethyl és zinkmethyl, továbbá pikrylchlorid, dinitrochlorbenzol stb., e termékek az elemzés tekintetében nem fontosak.

Az aliphás és aromás elsődrendű aminok megkülönböztetése.

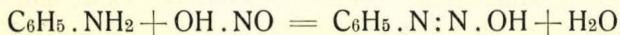
Valamely elsődrendű amin aliphás vagy aromás voltának az eldöntésére is rendelkezünk megfelelő reakciókkal.

Reakció salétromossavval.

1. Salétromossavval az elsődrendű aliphás aminok alkoholokká alakulnak, miközben nitrogén szabadul fel.

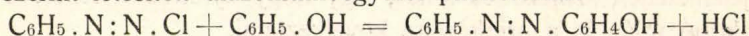


Az aromás sorok tagjai ellenben diazovegyületekké változnak.



A próba kivitele céljából oldjuk a vizsgálandó anyag g.-nyi mennyiségét 25—30 cm³ vízben, elegyítsük 2¹/₂—3 cm³ tömény sósavval, hűtsük 0°-ra, azután folyassunk bele bürettából normál nátriumnitrit-oldatot mindaddig, a míg a reakciós tömegből kivett próba a keményítő

jódkálival itatott papirost kezdi megkékíteni. (Ehhez kb. 10 cm³ oldat szükséges.) Ha ez bekövetkezett, csepegtessünk a reakciós elegyből néhány cm³-t valamely phenol, legcélszerűbben „α,” naphtol szódás oldatába. Ha erre a phenololdat élénk színeződést venne fel, azt jelezné, hogy a vizsgált amin az aromás sorokhoz tartozik, miután az ezen eljárás szerint létesített diazoniumvegyület phenollokkal



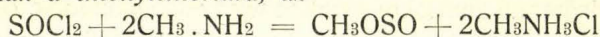
azofestékekké kondenzálódik.

Ha színeződés nem állana elő, elegyítsük a salétromossavval elegyített oldatból még néhány (5 cm³) cm³-t 20—25 cm³ normál nátron- vagy káliklúggal, tegyünk bele babszemnyi o.-nitrobenzoylchloridot s rázogassuk ezt mindaddig, míg a kémszer szúrós szaga eltűnik. Ha ezután csapadék maradna, ez annak volna a jele, hogy a vizsgált amin az aliphás sorozatba tartozik, mert ezeknek a salétromossav hatására előálló származékaik o.-nitrobenzoylchloriddal a csapadékszerűen leváló összetett étereként létesítenek.

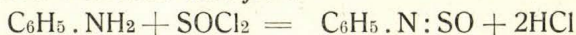
Reakció thionylchloriddal.

2. Thionylchloriddal az elsőrendű aminok oly módon változnak, hogy a nitrogénhez kötött mindkét hidrogénatomjukat a thionylgyök helyettesíti. Az ekként előállott vegyületek a thionylaminok.

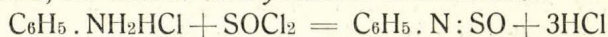
A míg azonban az elsőrendű aliphás aminok csupán szabad állapotban hatnak a thionylchloridra, az



egyenlet szerint, míg sósavas sóik a thionylchloridra nem hatnak addig az aromás sorok elsőrendű aminjei a



egyenlet értelmében vegyülnek és sósavas sóik alakjában is hatnak a thionylchloridra, mi közben thionylaminok keletkeznek:



Megkülönböztetés céljából rétegezzük kémcsőben a vizsgálandó amin sósavas sójából mintegy g.-nyit 10 cm³ benzollal, ezt elegyítsük 1·5 g. thionylchloriddal s forraljuk vízfürdőben mintegy félóra hosszat. Azután bontsuk el hangyasavval a fölös thionylchloridot. Ha az oldószer elpárologtatásával az eredeti anyagot kapnók meg, ez azt jelezné, hogy a vizsgált anyag valamely aliphás amin. Ha ellenben szúrós szagú, erősen füstölő olaj, valamely thionylamin keletkeznék, ez aromás amin jelenlétére vallana.

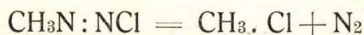
Reakció nitoprussidnátriummal s pyroszőlőssavval.

3. Nitoprussidnátriummal pyroszőlőssav jelenlétében az elsőrendű aliphás aminok élénken színeződnek. Az aromás sorok tagjai ellenben nem.

A próba végzése céljából oldjunk, vagy oszlassuk szét a vizsgálandó aminből néhány czentigrammot 10-szer annyi vízben, elegyítsük ugyanannyi pyroszöllósavval, azután csepegtessük az oldatba nitroprussid nátriumnak vizes oldatát. Ha a vizsgált anyag aliphás elsörendű amin volna, élénk *ibolyaszín* látható. Eczetsavtól az oldat megkékül, majd csakhamar színét veszti.

Reakció nitrosylchloriddal.

4. Az aliphás aminok felismerésére jó kémszer a nitrosylchlorid is. Ennek hatására e vegyületek az



egyenlet szerint alkylchlorid és nitrogén keletkezése közben hatnak. Az aromások ellenben paranitroszármazékokká alakulnak.

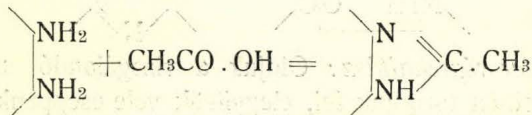
A reakció kivitelére oldjuk a bázist víztől mentes éterben, benzolban vagy toluolban, majd csepegtessünk bele erős hűtés közben, éteres nitrosylchloridot mindaddig, míg az oldat savanyú kémhatású lesz. Ennek bekövetkeztével rázzuk össze jól a reakciós tömeget vízzel, a melléktermékként keletkezett sósavas sók eltávolítása céljából. A szerves oldószert pedig a keletkezett alkylhaloid elkülönítése végett vessük szakgatott desztillálás alá. Ha ellenben aromás amin van jelen, a keletkezett nitrosovegyületet a később tárgyalandó módon ismerhetjük fel.

Az aromás diaminok reakciói.

Az NH_2 csoportok relatív helyzete folytán az aromás diaminoknak egyéb reakciói is vannak.

Reakció carbonsavakkal.

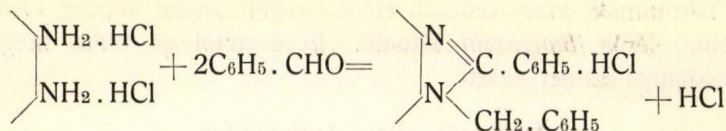
1. Carbonsavakkal, nevezetesen hangyasavval, vagy eczetsavval főzve, acylszármazékok helyett erősen lúgos jellemű, oxigéntől mentes vegyületek, az anhydrobázisok állanak elő, melyek savanyú vízben feloldódnak s csupán alkáliák hozzáadására válnak le.



E kísérlet végzése céljából oldjunk a vizsgálandó anyagból 0.5—1.0 g.-ot 3—5 szűrös súlymennyiségű, víztőlmentes *hangyasavban*, avagy *eczetsavban* s forraljuk vízfürdön 2—3 óra hosszat. Majd öntsük a reakciós tömeget vízbe. Ha ilyenkor nem keletkezik csapadék, ez azt jelenti, hogy a vizsgált anyag valamely orthodiamin.

Reakció aldehydekkel.

2. Aldehydekkel, főként a benzaldehyddel, vízben jól oldódó bázisos jellemű vegyületek, az aldehydinek állanak elő.

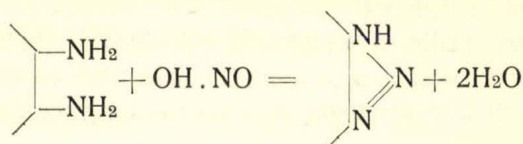


Elegyítsünk a vizsgálandó *o*.-diaminhydrochloridból néhány cg.-ot 2—3 csepp benzaldehyddel, tegyük néhány pillanatra élénk forrásban levő vízbe s tartsuk benne a sósavfejlődés megszűnéseig. Azután öntsük a reakciós elegyet vízbe.

Ha feloldódik benne, a vizsgált anyag *o*.-diamin, mert ennek benzaldehyddel való kondenzációs termékei, az erősen bázisos aldehydinek ellentétben a monaminok s *m*.- és *p*.-diaminok aldehydes kondenzációs termékeivel, vízben jól oldódnak.

Reakció salétromossavval.

3. Salétromossavtól az erősen bázisos természetű azimidek létesülnek.

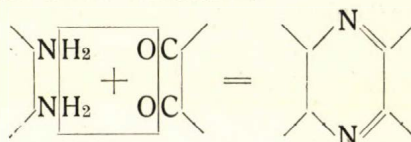


melyeket ellentétben a diazovegyületekkel, hővel, savakkal és bázisokkal szemben nagy állandóságuk jellemez.

Reakció kivitele a 131. sz. oldalon.

Reakció *o*.-chinonokkal.

4. Orthochinonokkal, nevezetesen phenantrenchinonnal és másokkal a csapadékként kiváló azinek keletkeznek.



A vizsgálat végrehajtása: Oldjuk a vizsgálandó anyagot, kevés abszolút alkoholban forraljuk fel, elegyítsük vele cseppenként phenantrenchinont tömény jégezetben oldva s forraljuk még tovább néhány pillanatig, mire orthodiamin esetében a megfelelő azinek csapadékként leválnak.

Éppen ily könnyen hatnak az *o*.-diaminok glüoxálra is. A reakció kivitelére a vizsgálandó diamint kevés abszolút alkoholban oldjuk,

50—60 C⁰-ra hevítjük s glüoxal helyett fölös porszerű sulfitjával elegyítjük, majd néhány pillanat leforgása után képződött chinoxalint oxalsavval, platinachloriddal, higanychloriddal, vagy ferrocyan-káliummal csapathatjuk le.

Reakció krokonsavas káliummal.

5. *Krokonsavas káliummal való forraláskor a krokonchinoxalin mint csapadék válik ki.*

A reakció végzése céljából oldjuk a vizsgálandó diamin sósavas sóját (3—4 cg.) 8—10 cm³ vízben, s elegyítsük krokonsavas kálium vizes oldatával. O.-diamin jelenlétében a krokonchinoxalin mint csapadék válik ki.

Reakció rhodánammóniummal s ólomnitráttal.

6. *Egyesítsük végül a diaminsó vizes oldatát rhodánammóniummal, forraljuk fel, a keletkezett thiocarbamidot elegyítsük ólomnitráttal, O.-diamin jelenlétében, ellentétben a meta- és paradiaminekkel, feketedés nem áll elő.*

Metadiaminok.

Az aromás metadiaminok sok reakcióban másként viselkednek mint az orthoszármazékok.

Reakció carbonsavakkal.

1. *Szerves savak, nevezetesen ecetsav, vagy hangyasav hatására monaminokhoz hasonlóan vízben nehezen oldódó, éterrel kilúgozható savgyökamidok állanak elő.*

A reakció végrehajtását l. a 133. sz. oldalon.

Reakció aldehidekkel.

2. *Aldehidekkel könnyen bomló közömbös vegyületek keletkeznek.*

A reakció végrehajtását l. a 134. sz. oldalon.

Reakció ammoniumrhodanáttal.

3. *Az ammoniumrhodanáttal s utána ólomnitráttal ólomsulfid keletkezése következtében fekete csapadék látható.*

A reakció végrehajtását l. fennebb.

Reakció salétromossavval.

4. *Salétromossav hatására (a reakció végrehajtásának módját leírtam a 131. sz. oldalon) aminoazovegyületek keletkeznek, melyek barna-színű csapadék alakjában válnak ki. (Vezuvín-reakció.)*

Reakció diazobenzollal.

5. Diazobenzollal, vagy más diazovegyülettel diaminoazovegyületek (chryzoidinek) származnak.

A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó aminből kb. egy g.-ot kb. 10 cm³ vízben oldunk, azután cseppenként diazobenzolchlóríd 1%-os vizes oldatát elegyítjük hozzá; ha metadiamin volt jelen, vörös csapadék keletkezik.

Paradiaminok.

E vegyületeket jellemzi, hogy

1. szerves savakkal (hangyasavval, eczetsavval stb.),
2. salétromossavval,
3. aldehidekkel,
4. ammoniumrhodanáttal szemben úgy viselkednek, mint a m.-diaminok.

Reakció hypochloritokkal és phenollal.

5. Hypochloritokkal phenolok jelenlétében oxidálva, élénk színű indophenolok állanak elő.

Oszlassunk szét e vegyületek valamelyikéből pl. a p.-phenylen-diaminból 4—5 cg.-ot 10-szer annyi normális kálium- vagy nátrium-hydroxidoldatban, azután elegyítsük ugyanannyi phenol, legcélszerűbben α -naphtol normális lúgos oldatával, majd csepegtessünk az elegybe nátriumhypochlorit vizes oldatát; ibolyaszíneződés áll elő.

Reakció hydrogénsulfiddal és ferrichloriddal.

6. Ferrichloriddal hydrogénsulfidos oldatban oxidálva, élénk színű festékek (Lauth-félék) állanak elő.

Oldjunk a vizsgálandó anyagból 0.3—0.4 g.-ot 5—6 cm³ normális sósavban, telítsük az oldatot hydrogénsulfidgázzal, azután csepegtessünk bele vízben oldott ferrichloridot; kékes, vagy vöröses színeződés áll elő.

Reakció anilinnel és ferrichloriddal.

7. Ferrichloriddal anilin jelenlétében kék színeződés keletkezik. (Indamin-reakció.)

Oldjunk a vizsgálandó anyagból 0.3—0.4 g.-ot mintegy 5.0 cm³ 1/10 normális sósavban, elegyítsük egy-két csepp anilinnel, azután folyassunk bele közömbös ferrichloridoldatot; az oldat megkékül.

Reakció anilinnel és barnakővel.

8. Barnakővel anilin jelenlétében való oxidációkor az élénk színű safraninek keletkeznek.

Elegyítsünk a vizsgálandó diaminból 0·4—0·5, g-t ugyanannyi anilinnel és oxalsavval, továbbá 1—1½ cm³ sósavval, higítsuk az elegyet vízzel 40—50 cm³ térfogatra, azután apránként beletéve kb. 2 g. barnakőport, forraljuk fel; élénk színű *safraninek* keletkeznek.

Reakció barnakővel kénsavas oldatban.

9. *Barnakővel kénsavas oldatban való oxidációkor chinonok állnak elő.*

A reakció végzése: Oszlassunk szét a vizsgálandó anyagból 0·5—1·0 g.-t 10-szer annyi vízben, elegyítsük barnakőporral meg kénsavval, és forraljuk fel. *Paradiaminek* jelenlétében chinonok létesülnek.

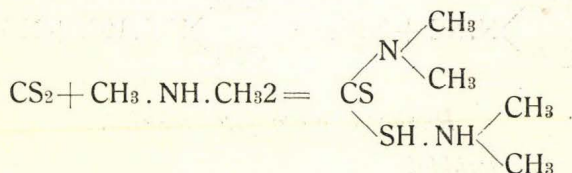
A másodrendű aminok minőségi reakciói.

Reakció metaphosphorsavval.

1. *Metaphosphorsavval, vízben jól oldható metaphosphátok keletkeznek.* (A reakció végrehajtását l. a 129. sz. oldalon.)

Reakció széndisulfiddal és mercurichloriddal.

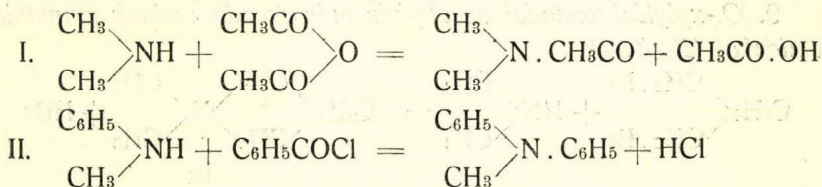
2. *Széndisulfiddal az elsőrendű aminokhoz hasonlóan*

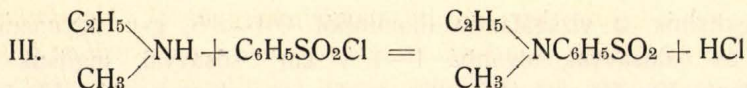


az alkylensulfocarbaminsav aminsóit létesítik; ha e sókat mercurichloriddal melegítjük, a mustárolaj szúros szagát nem érezzük. (A reakció végrehajtását l. a 129. sz. oldalon.)

Reakció carbonsavanhydridekkel, chloridokkal stb.

3. *Eczetsavanhydriddel, vagy*
4. *thioeczetsavval,*
5. *benzoychloriddal, valamint*
6. *az arysulfosavchloridokkal a megfelelő vízben oldhatatlan savimidek létesülnek.* (A reakció végrehajtását l. a 130. sz. oldalon.)

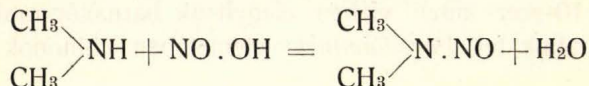




Elemzés tekintetében a savgyökszármazékok közül az ariylsulfonimidek a legfontosabbak, melyek kálilúgban oldhatatlanok; ez által nemcsak megkülönböztethetők, hanem könnyű szerrel el is különíthetők az elsőrendű aminoktól.

Reakció salétromossavval.

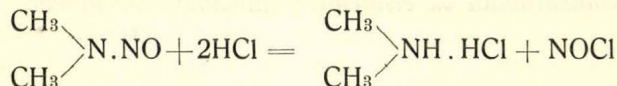
7. Salétromossavval a másodrendű aminek az



egyenlet szerint nitrosoaminokká alakulnak.

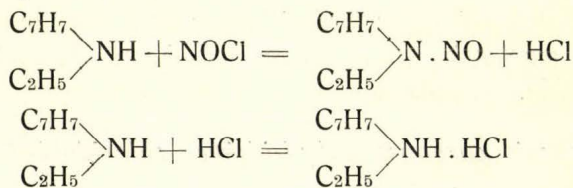
A reakciót úgy hajtjuk végre, hogy az amin tömény sósavas oldatát tömény káliumnitrit-oldattal elegyítjük, mire a nitrosoaminok sötét olajként válnak le, melyek éterben oldhatók, vízgőzzel illanók, s phenollal és a tömény kénsavval élénk színeződést létesítenek. (Liebermann-féle reakció.)

A nitrosoaminokból az aminok tömény sósav hatására ismét előállíthatók.



Reakció nitrosylchloriddal.

8. Nitrosylchloriddal

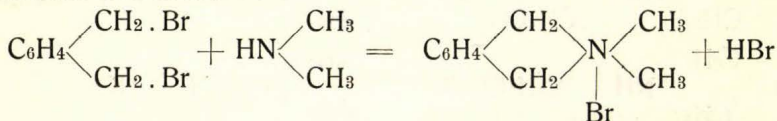


egyenletek értelmében nitrosoaminok és sósavas aminok keletkeznek.

A reakció végrehajtását l. a 133. sz. oldalon.

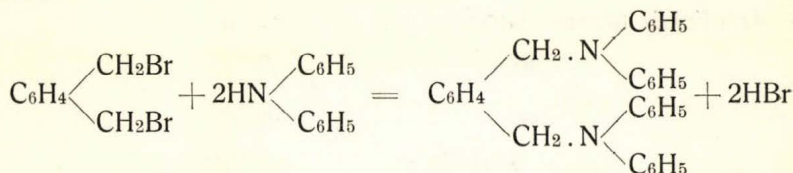
Reakció xylyléndibromiddal.

9. O.-xylyléndibromiddal az aliphás másodrendű aminok ammoniumbromidokat létesítenek.



Az így keletkező negyedrendű amminiumvegyületek chloroformból, éterrel többnyire kristályosan leválasztható vegyületek, azonkívül az aranychlorid, platinachlorid, hidrogénsavsójuk jól kristályosodó vegyületek.

Az aromás másodrendű aminok s hozzájuk hasonlóan a másodrendű aliphás aminok, xylyléndibromiddal harmadrendű xylyléndiaminokat alkotnak.



Reakció thionylchloriddal.

10. Thionylchloriddal az aliphás másodrendű aminok a carbamidhoz hasonló, bázis természetű, vízzel és lúgokkal szemben ellentálló, savak hatására bomló vegyületeket létesítenek.

Az aromás, valamint a kevert aromás aliphás másodrendű aminokra a thionylchlorid nem hat. (A reakció végrehajtását l. a 132. sz. oldalon.)

A harmadrendű aminok reakciói.

A harmadrendű aminok első- és másodrendű aminok kémszereivel szemben nagyrészt teljesen közömbösek, vagy azoktól teljesen eltérően viselkednek.

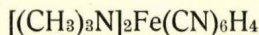
Így:

Reakció metaphosphorsavval.

1. A metaphosphorsavval vízben s alkoholban egyaránt jól oldódó metaphosphátokat létesítenek. (A reakció végrehajtását l. a 129. sz. oldalon.)

Reakció ferrocyanhydrogénsavval.

2. Ferrocyanhydrogénsavval



összetételű, nehezen oldódó, savanyú sók keletkeznek.

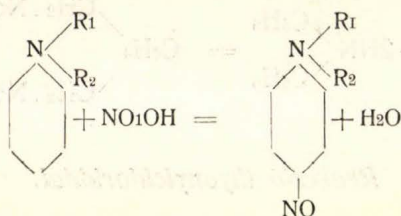
Az első és másodrendű, valamint aromás elsőrendű aminok ferrocyanhydrogénsavak vízben csapadékot nem létesítenek, mert jól oldódnak, míg az aliphás aromás, valamint a másodrendű aromás aminok csakis tömény oldatokban létesítenek csapadékot.

3. Az isonitril reakciót nem adják,

4. széndisulfiddal, valamint

5. *thyonylchloriddal szemben teljesen közömbösek,*
6. *savgyökszármazékok,*
7. *alkyl helyettesítési terméket nem létesítenek, és*
8. *a salétromossav az aliphás nitrilbázisokra vagy egyáltalán nem hat, vagy megbontja őket.*

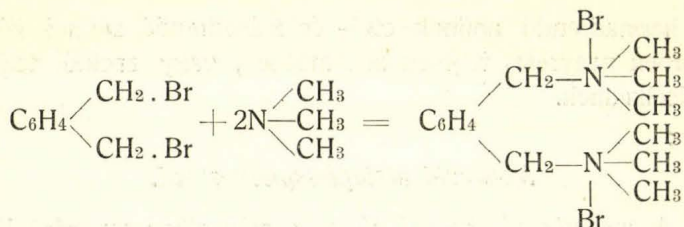
Az aliphás aromás harmadrendű aminokra a



egyenlet értelmében hat a salétromossav, midőn paranitrosószármazékokat létesít.

Reakció xylylénbromiddal.

9. *O.-xylylénbromiddal a harmadrendű aliphás aminok diammoniumbromidokat alkotnak. 2 molekula amin meg egy molekula xylyléndibromid közvetlen egyesülése következtében*



Szabad hidrogénbromidsav nem keletkezik.

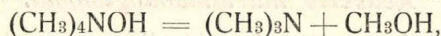
E negyedrendű ammonium bázisokat a később tárgyalt módon ismerhetjük fel.

A harmadrendű aromás és harmadrendű aromás aliphás aminokra a xylylénbromid nem hat.

A negyedrendű ammoniumbázisok minőségi felismerése.

1. *A negyedrendű ammoniumbázisok rendkívül nedvesedő, vízben könnyen oldható vegyületek. Vizes oldataik a kálium- s a nátriumhidroxidhoz hasonlóan erősen lúgos hatásúak, az elektromosságot nagyon jól vezetik, a levegőből széndioxidot nyelnek el, a vörös lakmuszt megkékítik, a bőrt megtámadják s a zsíradékokat elszappanosítják.*

2. Hevítve harmadrendű bázisokra és alkoholokra,

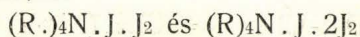


vagy alkylenre és vízre bomlanak.



3. Savakkal sókat alkotnak. Metaphosphátjaik vízben jól oldódnak, ellenben a ferrocyanhidrogénsavas sóik, úgyszintén a mercurichlorid-, a platinachlorid-, és az aranychloridhidrogénsavas sóik vízben csak nehezen oldódnak. Sóikból csak nedves ezüst oxiddal szabadíthatók fel, ellenben kálium- vagy nátriumhydroxiddal nem, miáltal egyéb bázikus anyagoktól könnyűszerrel elkülöníthetők.

4. Jód vizes oldatával



összetételű, jól kristályosodó vízben oldhatatlan vegyületeket létesítenek.

5. Chloroformmal és alkoholos kálilúggal (isonitril-reakció),

6. széndisulfiddal,

7. thyonylchloriddal,

8. savgyök, illetőleg

9. alkyl helyettesítésre alkalmas vegyületekkel, valamint

10. salétomsavval szemben úgy viselkednek, mint harmadrendű aminok

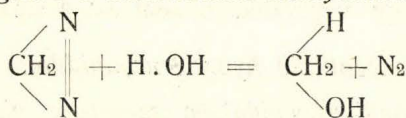
11. Végül xylyléndibromiddal szemben is teljesen közömbösek.

A diazóvegyületek minőségi reakciója.

A) Aliphás diazovegyületek.

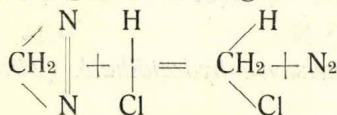
I. A diazomethan s a hozzá hasonló aliphás diazovegyületeket a következő reakciók jellemzik:

1. Vízbe csepegtetve a diazomethan methylalkoholt létesít.



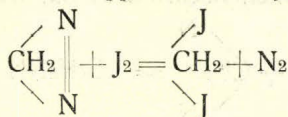
Reakció híg sósavval.

2. Híg sósavba öntve, pillanatszerűleg monochlormethan keletkezik.



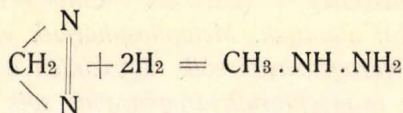
Reakció káliumjodid oldatával.

3. A káliumjodidoldatba csepegtetve, methylénjodid származik.

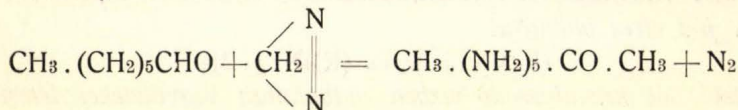


Reakció natriumamalggammal.

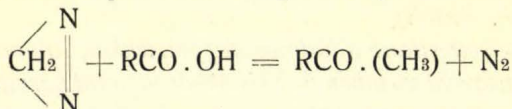
4. Natriumamalgam alkoholos oldatába csepegtetve, pillanatszerűleg methylhydrazinné redukálódik.

**Reakció aldehidekkel.**

5. Aldehidekkel ketonokká alakulnak.

**Reakció carbonsavakkal.**

6. Carbonsavakkal pillanatszerűleg a methyl összetett étere létesülnek:



A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyag éteres oldatát becsepegtetjük eczetsav éteres oldatába, mire élénk nitrogénfejlődés kíséretében, kellemes szagú methylacetat keletkezik. Hasonlóan hatnak más carbonsavak is.

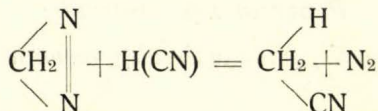
Reakció phenolokkal.

7. Phenolokkal phenylmethyléterek létesülnek.

A reakciót úgy végezzük, miként azt a carbonsavaknál leírtam.

Reakció hydrogencyaniddal.

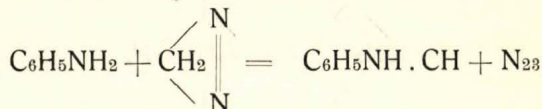
8. Hydrogencyanid vizes oldatába csepegtetve, pillanatszerűleg acetonitrit képződik,



mely könnyű szerrel eczetsavvá hidratálható. (Bővebben szó lesz a nitrileknél.)

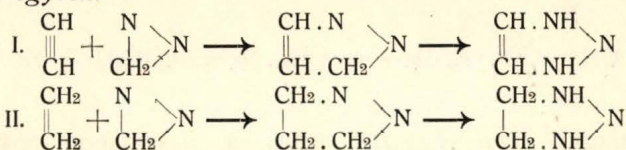
Reakció anilinnel.

9. Anilin, valamint homologjai éteres oldatába csepegtetve, nitrogénfejlődés kíséretében monomethylszármazékokat létesítenek.



Reakció acetylénnel.

10. Acetylénnel, jéggel hűtött éteres oldatban pyrazollá, aethylénnel pyrazolinné egyesül

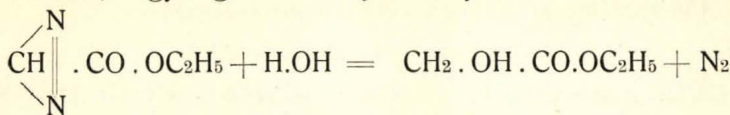


B) Az alipás diazozsárvéterek.

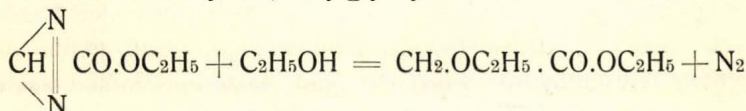
A diazozsárvéteket is nagy reakcióképességük jellemzi.

Reakció vízzel.

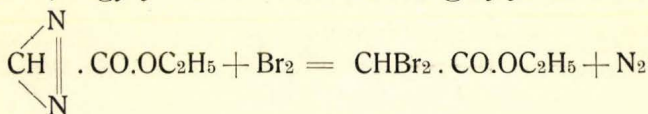
1. Vízzel, vagy híg savakkal főzve oxyzsárvak éterei keletkeznek:

**Reakció alkoholokkal.**

2. Alkoholokkal főzve, alkylglyoxylsavéterek keletkeznek:

**Reakció halogének oldatával.**

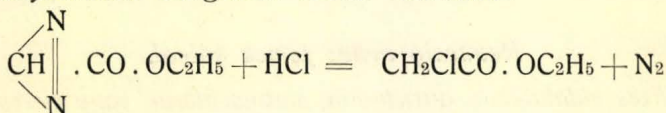
3. Bróm, vagy jód éteres oldatával nitrogénfejlődés kíséretében



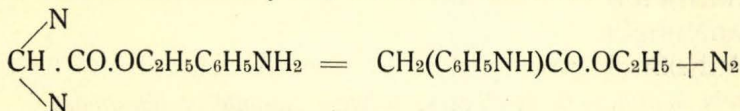
egyenlet szerint dibróm-, illetőleg dijódszármazékokat létesítenek.

Reakció halogénsavakkal.

4. Haloidsavak vizes, vagy alkoholos oldatával elegyítve, pillanat-szerűleg helyettesített halogénsav éterévé változnak:

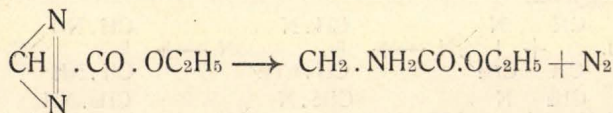
**Reakció aromás aminekkel.**

5. Aromás aminekkel főzve, anilidozsárvéteket létesítenek:



Reakció redukáló anyagokkal.

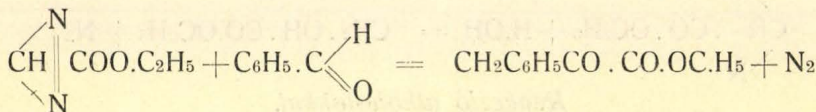
6. *Redukáló anyagokkal (zinkpor és ecetsav) aminosírsavéterek származnak.*



A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból kb. egy g.-ot 4—5 cm³ éterben oldunk, késhegynyi fémes zinkkel s 1—2 cm³ tömény ecetsavval elegyítjük, mire a nitrogénfejlődés kíséretében amidosavéterek keletkeznek.

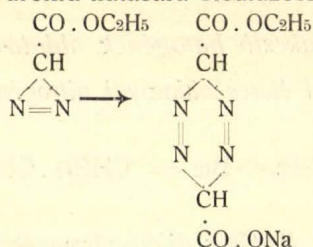
Reakció aldehidekkel.

7. *Aldehidekkel ketonsavéterekké kondenzálódnak*



A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból körülbelül egy g.-ot egy cm³ benzaldehiddel elegyítve, ketoncarbonsavétert létesítünk.

Ezek alkálifémhydroxid-oldatban, ammoniában változatlanul oldódnak. Tömény nátriumhydroxid hatására bisdiazoszármazékokká alakulnak,



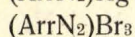
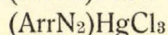
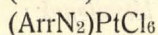
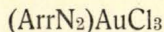
melyek melegítésre hydrazinre bomlanak.

C) *Aromás diazovegyületek.*

1. *Ezek csak sóikban ismertek, melyek vízben könnyű szerrel bomlás nélkül oldódnak. Szilárd állapotban hevítve, többé-kevésbé élenken felrobbannak.*

Reakció nehéz fémek sóival.

2. *Vizes oldataikban aurichlorid, platinachlorid, vagy mercurichlorid, úgyszintén brómos káliumbromid híg vizes oldatával elegyítve az*



összetételű komplexsók keletkezése folytán csapadékot létesítenek.

Reakció phenolokkal.

3. Vizes oldataikat α -naphtol, vagy más phenol lúgos oldatával elegyítve, élénk színű azofestékek származnak.

Jellemző továbbá a diazovegyületekre, hogy az $N=N$ -csoport könnyű szerrel más atómcsoporttal helyettesíthető.

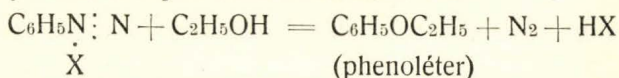
Reakció redukáló anyagokkal.

4. Hydrogénnel aromás szénhidrogénekké változnak.

E reakciót legkényelmesebben úgy végezzük, hogy a diazovegyület vizes oldatát fölös, jéggel hűtött nátriumhydroxidoldatban öntjük, s ezt az oldatot jól lehűtött lúgos stannioldattal elegyítjük, mire élénk nitrogénfejlődés kíséretében a szénhidrogén kiválik.

Reakció metylalkohollal.

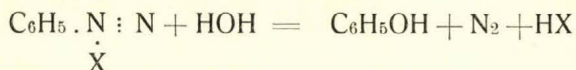
5. Metylalkohollal phenoléterek állanak elő.



A reakciót úgy végezzük, hogy a diazovegyület híg vizes oldatát aetyl-, vagy metylalkohollal főzzük, midőn nitrogénfejlődés kíséretében phenoléterek keletkeznek.

Reakció vízzel.

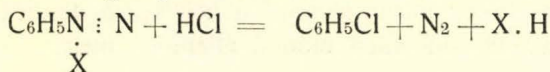
6. Vízzel főzve phenolok állanak elő.



A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó diazovegyület híg vizes oldatát forraljuk, mi által erős phenolszagot érezhetünk.

Reakció sósavoldattal.

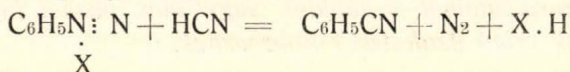
7. Sósavval nitrogén felszabadulása mellett



aromás halogénvegyületek állanak elő.

A reakció véghez vitelére a diazosóoldatát forrásban levő, 10%-os sósavas cuprochlorid oldatába csepegtetjük.

Ha a sósav helyett hydrogénbromidoldatot és a cuprochlorid helyett cuprobromidot alkalmazunk, helyettesített brómvegyület keletkezik.

Reakció káliumcuprocyanáttal.**8. Káliumcuprocyanáttal nitrilek keletkeznek.**

Ha a vizsgálandó diazovegyület vizes oldatát forrásban levő kálium-rézcyanát oldatába csepegtetjük, nitril keletkezik.

Az azovegyületek minőségi reakciói.*Általános sajátságok.*

1. Az azovegyületek közönséges hőfokon rendszerint szilárd, erősen színes, hő hatására is nagyon állandó vegyületek. Nagyon állandóak lúgokkal és savakkal szemben is. Tömény káliumhydroxiddal, úgyszintén tömény sósavval főzve, nem változnak. Tömény kénsavban bomlás nélkül oldódnak; az oldatoknak rendszerint jellegzetes színük van.

Reakció stannochloriddal és sósavval.

2. Stannochlorid és sósav hatására többé-kevésbé könnyen aminekké változnak.

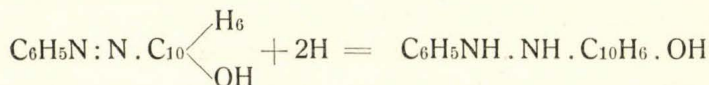


E reakciót úgy végezzük, hogy az elemzendő anyagból körülbelül egy g.-ot a feloldásához éppen elégséges vízzel elegyítve felforraljuk, még melegen kb. 2 g. kristályos stannochloriddal s 4—5 cm³ sósavval elegyítjük, midőn a reakció azonnal megkezdődik s néhány pillanat alatt be is fejeződik, gyakran tetemes hőfejlés kíséretében.

Az így keletkezett amidovegyületeket a 128. sz. oldalon tárgyalt módokon ismerhefjük fel.

Reakció nátriumhydrosulfittal.**3. Nátriumhydrosulfit is aminokká redukálja.**

A reakció kivitelére a vizsgálandó anyagot vízben, vagy alkoholban oldjuk, az oldatot felforraljuk s forrón a nátriumhydrosulfit tömény, vizes oldatával mindaddig elegyítjük, míg a rendszerint színes oldat elszíntelenedik. Ennek megtörténtével a keletkezett terméket elkülönítjük s minőségét a már ismertetett módon állapítjuk meg.

Reakció hydrogénsulfiddal.**4. Hydrogénsulfid hatására hydrazovegyületek keletkeznek.**

A reakciót úgy végezzük, hogy az azovegyületet 3 rész abszolút alkohol

s egy rész tömény ammonia elegyében oldjuk, vagy finomul szétoszlatjuk, s hidrogénsulfiddal telítjük. A keletkezett *hydrazovegyületek* a vízzel való hígításkor kiválnak.

Reakció nátriumamalgammal.

5. *Nátriumamalgammal, vagy zinkporral és nátriumhydroxidoldattal szintén hydrazovegyületet létesít.*

A reakciót úgy végezzük, hogy az illető azovegyületet abszolút alkoholban oldjuk és apránként nátriumamalgammal elegyítjük.

A hydrazo, másképpen szimmetriás dihydrazinek sajátosságait később ismertettem.

Reakció salétromsavval.

6. *Salétromsav az azovegyületeket diazosókká és nitrovegyületekké változtatja.*

Minthogy a füstölgő salétromsav az elsőrendű amincsoportot diazotálja, a phenolcsoportot pedig megbontja, ajánlatos az azovegyületeket előzőleg alkyl helyettesítési terméké változtatni.

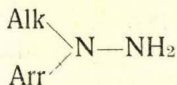
A reakció véghez vitelére az azofestéket, közönséges hőmérsékleten, esetleg jéggel való hűtés közben, mintegy 10—20-szor annyi füstölgő salétromsavba adagoljuk. A savban az azovegyület rendszerint színváltozás és hőemelkedés kíséretében feloldódik. Ha közben jó hűtésről gondoskodunk, a keletkezett diazovegyület bomlásától tartani nem kell, mert tömény salétromsavban a diazovegyületek többnyire nagyon állandók. Az azovegyületet a füstölgő salétromsavban feloldva kb. 10 percig állani hagyjuk, azután jégre öntjük. A keletkezett diazovegyületek a 141. sz. oldalon leírt, a nitrovegyületek pedig később közlendő reakciókkal ismerhetők fel.

A hydrazinok minőségi reakciói.

Reakció savakkal.

1. *Hydrazinokra jellemző, hogy mint bázisos természetű vegyületek, savakkal sókat létesítenek.*

Rendszerint egy egyenértéksavval egyesülnek, de egyesek, miként az aliphás elsőrendű hydrazinok, két egyenértéksavval is vegyülhetnek. Sósavas, kénsavas és ecetsavas sóik vízben rendszerint könnyű szerrel oldódnak, ellenben az oxalsavas, pikrinsavas, hidrogénchloraurat, hidrogénchloroplatinát sói csekély oldékonyságaik. Ugyancsak kevésbé oldhatók a hydrochloridjaik chloroformban is. Kivéve a



szerkezetű másodrendű aliphás-aromás hydrazinokat, melyeknek sósavas

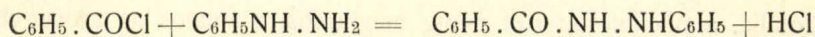
sói *chloroformban tetemesen oldhatók*. Ha tehát a vizsgálandó anyag híg vizes oldatát híg sósavba, salétromsavba, avagy eczetsavba csepegtetjük, csapadék rendszerint nem keletkezik.

Ellenben azonnal zavarodás, esetleg csapadék keletkezik, ha a bázis híg vizes oldatát káliumferrocyanid-, platinachlorid-, avagy aranychlorid-sóssal elegyített oldatába cseppentjük.

Sóikból lúgok, nevezetesen káliumhydroxid, vagy nátriumhydroxid felszabadítják, kivéve a negyedrendű ammoniumbázisokat, melyeket csakis nedves ezüstoxid választ ki.

Reakció benzoychloriddal.

2. Benzoylchloriddal s hozzá hasonlóan savgyökchloridokkal hydrazidok keletkeznek.



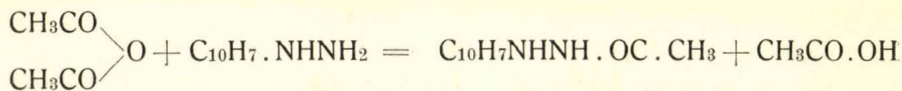
A vízből rendszerint csapadékként kiváló savhydrazidok tömény kénsavban oldva, oxidáló anyagokkal (ferrichloriddal, chrómsavval, salétromsavval, amlynitrittel, ólomperoxiddal) vöröstől kékig terjedő színes anyagokat keletkeztetnek.

Hydrazinra vall tehát, ha valamely bázis híg, vizes oldatába benzoylchloridot becsepegtetünk, a származó csapadékot tömény kénsavban oldjuk és borsószemnyi ólomperoxiddal, vagy chrómsavval, esetleg egy-két csepp ferrichloridoldattal, salétromsavval, vagy amlynitrittel elegyítve élénk színeződést látunk.

E reakciót gyakran használják, hogy a hydrazidokat a hydrazonoktól megkülönböztessék. A reakció azonban nem minden körülmény közt megbízható. Így vannak valódi hydrazonok, melyek szintén ilyen reakciót létesítenek. Egyes hydrazidoknál pedig a reakció el is maradhat.

Reakció eczetsavanhydriddel.

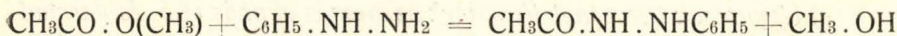
3. Eczetsavanhydriddel, valamint más savanhydriddel ugyancsak savhydrazidok létesülnek.



A reakció kivitelekor a vizsgálandó anyag forrásban lévő híg vizes oldatába az anhydridet becsepegtetjük s a forralást addig folytatjuk, míg az anhydrid eltűnik. A lehűlt tömeg rendszerint kristályosan megmered. Ha a forró elegyet fölös hideg vízbe csepegtetjük, a termék kristályosan válik ki.

Reakció összetett éterekkel.

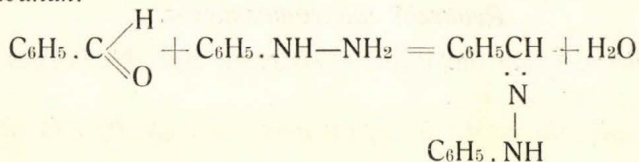
4. Hasonlóan hatnak a hydrazinek összetett éterekre is.



A reakciót úgy kell végezni, miként a savanhydrideknél leírtam.

Reakció aldehidekkel és ketonokkal.

5. Aldehidekkel és ketonokkal víz kiválása kíséretében hydrazonokká kondenzálódnak.



E vegyületek előállítására szolgáló módszereket az aldehideknél és ketonféléknél ismertettem.

Reakció Fehling-féle oldattal.

6. Jellemző sajátága a hydrazinoknak az is, hogy a Fehling-féle oldatot réz kiválásával redukálják, miközben szerkezetük szerint más-más termékek állanak elő.

a) Az aliphás bázisok már hidegen redukálják, miközben teljesen elbomlanak.

b) Az aliphás aszimmetriás első- és harmadrendű bázisok csak melegen redukálják, másodrendű aminok víz és nitrogén keletkezésének kíséretében.

c) Az aliphás szimmetriás bázisok a Fehling-féle oldatot már hidegen is könnyen redukálják.

d) Az aromás elsőrendű hydrazinok a Fehling-féle oldat, rézsulfát, ferrichlorid, hidrogénperoxid, krómsav iránt csak csekély mértékben állandók, ezek hatására szénhydrogenekké alakulnak.

e) Az aromás másodrendű hydrazinok a Fehling-féle oldatot csak melegítve redukálják.

Kivételében e módszer teljesen azonos az aldehidek és ketonféléknél tárgyaltakkal.

Reakció mercurioxiddal.

Mercurioxidot fémes higany kiválása közben redukálják.

a) Az aromás elsőrendű aminok diazovegyületeket létesítenek, melyek oldva maradnak.

b) Az aliphás aszimmetriás első- és harmadrendű gyököt tartalmazó bázisok tetrazonokká oxidálódnak.

A reakció kivételére a hydrazint vízben, vagy éterben kell oldani és kis részletekben mercurioxiddal elegyíteni, mi által gázfejlődésnek beállani nem szabad. Az oxidálás befejeztével a higanyvegyületeket

szűrőssel elkülönítjük, a tetrazont alkohollal és éterrel lemoszuk, a szűrőn maradt csapadékot híg salétromsavban oldjuk és sósavval kiválasztjuk.

c) Ugyancsak tetrazonok létesülnek az aromás aliphás első- és harmadrendű gyököt tartalmazó hidrazinokból is. Ezek a tetrazonok savakban vérvörös színnel oldódnak nitrogénfejlődés kíséretében.

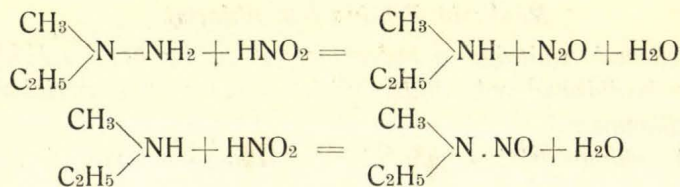
d) Az aliphás szimmetriás másodrendű hidrazinekből nitrogénfejlődés mellett mercurialkylvegyület keletkezik, mely kellemetlen szagáról ismerhető fel.

Reakció salétromossavval.

7. Salétromossav hatására rendszerint már közönséges hőfokon jellegzetesen változnak meg.

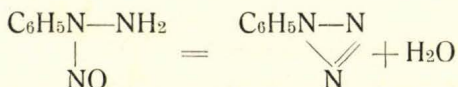
a) Az aliphás elsőrendű hidrazinok erős gázfejlődés kíséretében bomlanak meg.

b) Az aliphás aszimmetriás első-harmadrendű bázisok ellenben nitrogén-oxidul fejlődés kíséretében nitrosoamineket létesítenek.



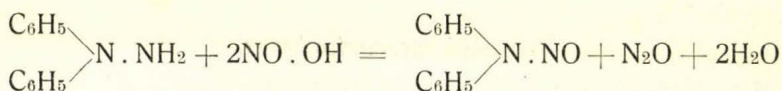
c) Az aliphás szimmetriás kétszeresen másodrendű bázisok alkyl-nitriteket eredményeznek.

d) Az aromás elsőrendű hidrazinok bomlékony nitrososzarmazékokat létesítenek, melyek lúgokkal melegítve, simán az



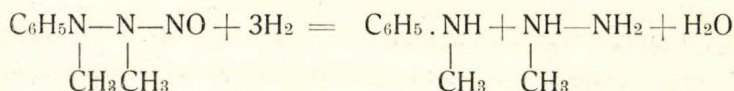
egyenlet értelmében diazobenzolazidekké alakulnak.

e) Az aromás másodrendű (első- és harmadrendű gyökkel) hidrazinok dinitrogénoxidfejlődéssel nitrosoaminokká változnak.



f) A harmad- és másodrendű, és a két harmadrendű gyököt tartalmazó bázisok nitrososzarmazékokat létesítenek, melyek a Liebermann-féle reakciót mutatják. Erős savak hatására a nitrosocsoport eltávolítható.

Zinkkel és ecetsavval főzve, amin- és hidrazinvegyületekre bomlanak.



A hidrazovegyületek minőségi reakciói.**A) Aliphás hidrazovegyületek.**

Ezek tulajdonképpen aliphás szimmetriás másodrendű hidrazinok. A sajátágaikat már a 147—150. sz. oldalakon ismertettem.

B) Aliphás aromás hidrazovegyületek.

1. Színtelen, könnyen változó bázisos természetű, olajszerű testek.

Reakció savgyökchloridokkal stb.

2. Acetylchloriddal s hozzá hasonlóan egyéb szerves savgyök-chloriddal jól kristályosodó származékokat létesítenek, melyekben az imidcsoport mindkét hidrogénatomját helyettesíti az acetylgyök.

Reakció phenylisocyanáttal stb.

3. Phenylisocyanáttal, valamint más cyanátokkal is egyesülnek, miközben jól kristályosodó származékok állanak elő.

Reakció Fehling-féle oldattal, ezüstoldattal, mercurioxiddal stb.

4. A Fehling-féle oldatot, valamint az ammoniásezüstoldatot már hidegen is redukálják. Mercurioxid a megfelelő azovegyületekké oxidálja, melyek illékonyak és savak iránt állandók. Nátriumamalgammal ismét hidrazovegyületekké redukálhatók.

Reakció salétromsavval.

5. Salétromsav azovegyületekké oxidálja őket.

Reakció zinkporral és eczetsavval.

6. Zinkporral és 50%-os eczetsavval aromás és aliphás elsőrendű aminokra bomlanak.

C) Az aromás hidrazovegyületek.

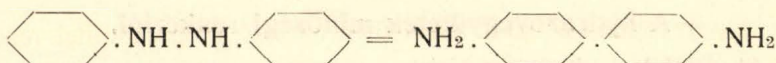
1. Jellemző az aromás hidrazovegyületekre, hogy az imidcsoport mindkét hidrogénatomját az acetylmaradékkal helyettesíthetjük. Egyesülnek azonkívül a phenylisocyanáttal és homologjaival is.

2. Nagyon jellegzetes könnyű bomlékonyságuk. Megváltoznak már a hevítéskor is; egyidejűleg redukálódnak és oxidálódnak. Ekkor két molekulájukból egyrészt két molekula amin, másrészt egy molekula azovegyület keletkezik.

**Reakció savakkal, savgyökchloridokkal stb.**

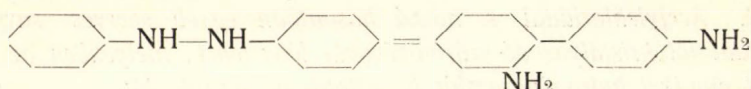
3. Megváltoznak a savak, a savgyökchloridok, a savanhydridek stb. hatására is.

a) Így a parahelyzetben szabad aromás hidrazovegyületek sósav, valamint sósavas stannochlorid hatására diphenylszármazékokká alakulnak át.



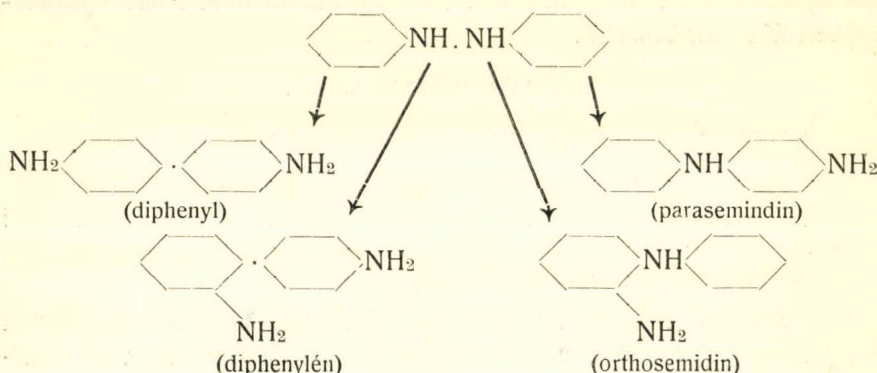
E reakciót úgy végezzük, hogy a hydrazobenzolból, vagy a származékából néhány cg.-ot 2—3 cm³ tömény sósavban, vagy tömény sósavas *stannochlorid* oldatában oldjuk s körülbelül 5 percig állni hagyjuk. Ennek elteltével az elegyet vízzel hígítva, nátriumhydroxiddal túltelítjük, a keletkezett benzidint éterrel kioldjuk.

Mellékreakcióként



ortho-parahelyzetű áthelyezkedés is létrejöhet. (Diphenylénáthelyezkedés.) Oly esetekben, mikor a hydrazobenzolban már valamelyik parahelyzetben helyettesítő gyök van, a helyettesítő gyök kiválik és főreakcióként *diphenyláthelyezkedés* jöhet létre; de lehet, hogy a helyettesítő gyök benmarad és bekövetkezik a *diphenylén-* és a *semidináthelyezkedés*, utóbbi ismét kétféle lehet, t. i. *ortho-* vagy *parasemidináthelyezkedés*.

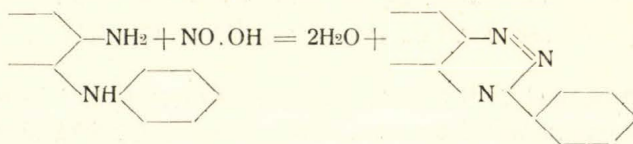
Ezeknek az áthelyezkedéseknek különböző fajai azonban egymás mellett is lefolyhatnak.



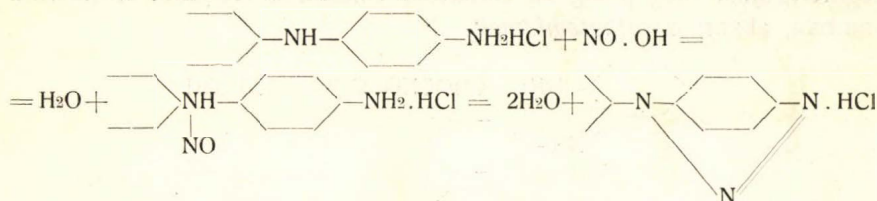
Az áthelyezkedés útján létrejött származékok felismerése céljából vizsgálhatjuk:

a) Viselkedésüket salétromossavval szemben.

Az *orthoseminidek* nagyon híg alkoholos sósavban, vagy ecetsavban oldva, nátrium- vagy amylnitrit hozzácepegtetésére muló vörös, vagy vöröses-ibolya színeződés kíséretében gyantás, később kristályossá váló csapadékot létesítenek. (Azoimidkeletkezés.)



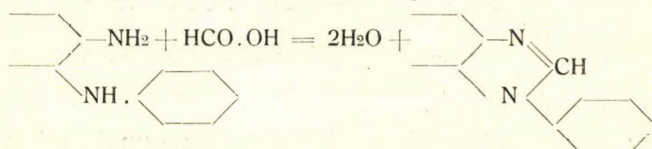
A *parasemidinek* ezzel ellentétben az első csepp nitrítel rendkívül intenzív, pompás, kékre vagy kékes ibolyára színeződnek, de a színeződés nem állandó. Ha a nitrítoldatot tovább csepegtetjük, a kék szín eltűnik, és vöröses, vagy aranysárga csapadék keletkezik.



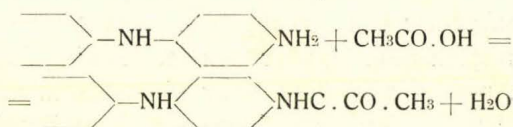
Az így létesült diazovegyületek szerkezete és állandósága meg-
egyezik a diazobenzolsulfosavéval.

b) Viselkedésük szerves savakkal való hevítés alkalmával.

Orthosemidinek tömény eczetsavval, vagy hangyasavval főzve, bázi-
sos természetű (híg savakban oldódó) anhydroszármazékokat létesítenek.



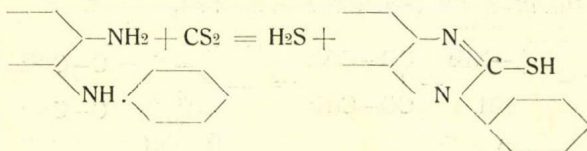
A *parasemidinek* egy molekula víz elemeit veszítik el és nem bázisos természetű származékokká változnak,



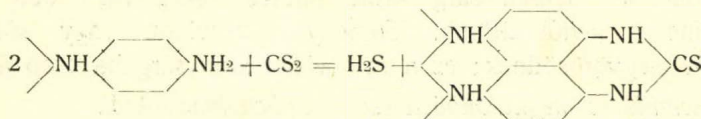
melyekben az imidcsoport hidrogénjét még savgyökkel lehet helyettesíteni.

c) Viselkedés széndisulfiddal szemben.

Ha a szabad bázisokat alkoholos széndisulfiddal huzamosabb ideig főzzük, az *orthosemidin* egy molekulájából és egy molekula széndisulfidból egy molekula hidrogénsulfid távozik el és olyan származékok létesülnek, a melyek alkálifémhidroxidok oldatában jól oldódnak s jól kristályosodnak.



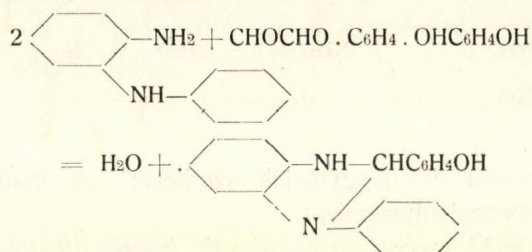
A *parasemidinek* sulfocarbamidokká alakulnak, miközben két molekula bázis és egy molekula széndisulfid között megy végbe a reakció.



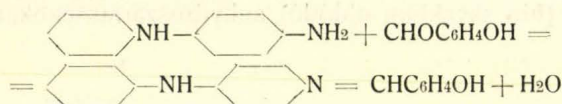
A megkülönböztetést kénmeghatározással könnyen végezhetjük.

d) *Viselkedés salicylaldehyddel szemben.*

Ha a bázisokat alkoholos oldatban salicylaldehyddel elegyítjük és megmelegítjük, még pedig az oxidáció elkerülése céljából széndioxid-áramban, akkor az *orthosemidinek*



egyenlet szerint, míg a *parasemidinek* az



egyenlet szerint alakulnak át.

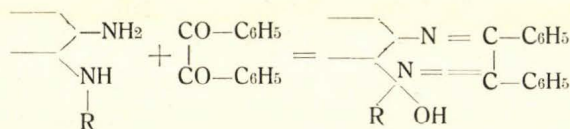
Ha az *orthosemidinszármazékokat* a *parasemidinszármazékoktól* akarjuk megkülönböztetni, a próbát híg kénsavval hidratáljuk, az aldehidet elfőzzük és a kénsavas oldatot savnitrittel kémleljük.

Az *orthosemidinekre* jellemző továbbá, hogy a mercurioxidot alkoholos oldatban megfeketítik, miközben a megfelelő salicylsavszármazékokká alakulnak, melyek a vöröses, vagy sárgás aldehidszármazékokkal ellentétben színtelenek és savakkal főzve nem hidratálhatók.

e) *Viselkedésük oxidáláskor.*

A *semidinek* híg sósavas oldatai ferrichloriddal intenzíven színeződnek. Az *orthosemidineknél* a szín gyakran már sósavtól is jellemzően megváltozik, míg a *parasemidinek* színe többnyire eltűnik.

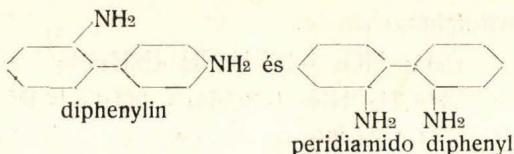
f) Az *orthosemidinek* jellemzésére különleges hatás, hogy benzyllel kondenzálva *stilbazonium* bázisokká alakulnak,



melyek kristályosodnak s híg vizes savakban aranysárga színnel oldódnak. Alkoholos oldatban sárgás-zöld fluoreszcenciával oldódnak, az oldat színe a savtól eltűnik. Tömény kénsavban, vagy sósavban, intenzíven megvörösödnek; ez a szín víztől aranysárgába csap át.

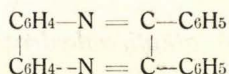
A *semidinek* megkülönböztetése a *diphenylbázisoktól*.

E két típusból



salétromossavval egyik sem létesít *azimidet*.

Az eczetsav diacetylszármazékokat és nem anhydrazovegyületeket létesít és benzyllel oxigéntől mentes származék áll elő.



Azonkívül a diphenylbázisok a semidinek színreakcióit sem mutatják és salicylaldehyddel egy dioxybenzylidénszármazékot létesítenek, mely a megfelelő semidinszármazékoktól nitrogénmeghatározás útján különböztethető meg.

Szén-, hidrogén-, nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületek.

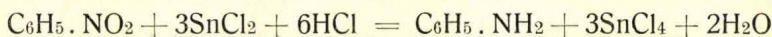
A nitrovegyületek minőségi reakciói.

Általános sajátosságai.

1. Színtelen, vagy sárgás színű, vízben oldhatatlan, alkoholban és éterben jól oldódó kellemes szagú, folyós, vagy szilárd halmazállapotú vegyületek. A kisebb molekulásúlyúak bomlás nélkül desztillálhatók, a nagyobb molekulásúlyúak desztilláláskor elbomlanak.

Reakció redukáló anyagokkal.

2. Stannochlorid és sósav vizes oldatával az



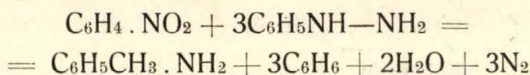
egyenlet szerint aminok létesülnek.

Legcélszerűbb oly kémszert alkalmazni, melyben literenként 150 g. stannochlorid és a feloldására szükséges sósav van.

A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból kb. egy g.-ot főzőpohárban, a fenti kémszerből 50 cm³-rel elegyítjük, vízfürdőn forraljuk és a keletkezett *amint* a 128. oldalakon tárgyalt módokon elkülönítjük.

Reakció titantrichloriddal, zinkporral és eczetsavval.

3. Hasonlóképpen redukál titantrichlorid, zinkpor és eczetsav stb.

Reakció phenylhydrazinnal.**4. Phenylhydrazinnal a**

egyenlet szerint szintén elsőrendű aminok keletkeznek és nitrogén szabadul fel.

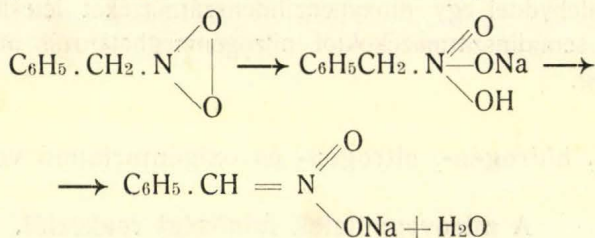
A reakció végrehajtását a mennyiségi módszerek között irom le.

Az általános viselkedésen kívül ismerünk különleges reakciókat a rendűségük szerint.

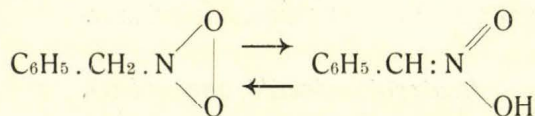
Így például:

Reakció alkálifémhydroxidokkal.

5. Alkálifémhydroxidokkal vizes oldatban az első- és másodrendű nitrovegyületek feloldódnak, miközben az isonitrovegyületek keletkeznek.



E nitrosók számos fémsóval (ezüstitrát, mercurichlorid, cuprisulfát stb.) jellegzetes csapadékot, vagy színeződést idéznek elő. Hevítve explózió-szerűleg bomlanak; ásványi savak hatására szabad isonitrovegyületek keletkeznek, melyek valódi savak, azonban könnyű szerrel már hevítésre visszaalakulnak az eredeti nitrotestekké.



A harmadrendűek ezt a sajátos magatartást nem tanúsítják.

Reakció brómmal és alkálifémhydroxidokkal.

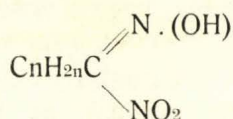
6. Bróm és alkálihydroxidok hatására a nitroszármazékokból bróm helyettesítési termékeket állíthatunk elő. Az elsőrendűekből erőssavak, a másodrendűekből közömbös vegyületek keletkeznek. A harmadrendűek változatlanok.

A reakciót úgy végezzük, hogy a vegyületekből kb. egy g.-ot feloldunk, az oldatot elegyítjük 7 cm³ oly nátriumaethyloldattal, a mely 5% fémes nátriumot tartalmaz. 5 cm³ abszolút alkoholban pillanat-szerűleg nátriumisonitrovegyület válik le. A csapadékot szűrőre gyűjtve, alkohollal, éterrel mossuk ki, majd 10 cm³ széndisulfidban oldva, kb. 2—3 g. brómmal elegyítjük, mire a brómnitrovegyület rendszerint kristályosan kiválik.

Reakció salétromossavval.

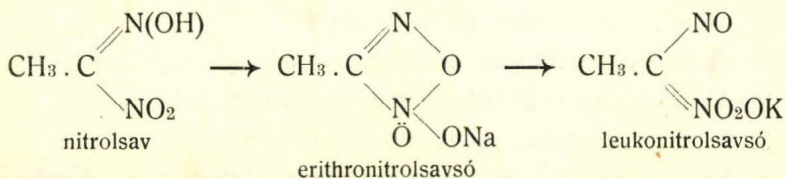
7. Salétromossav hatására az elsőrendűekből nitrolsavak, a másodrendűekből pseudonitrolok keletkeznek, míg a harmadrendűek nem változnak.

A reakciót következőleg végezzük: a vizsgálandó anyagból 0.2—0.3 g.-ot oldunk 2—3 cm³ 10%-os káliumhydroxidoldatban és ugyanannyi 10%-os káliumnitritoldattal elegyítjük, azután óvatosan tömény kénsavat csepegtetünk az oldatba. Elsőrendű nitrovegyület jelenlétében az oldat vérvörös színű lesz, mely eltűnik, mihelyt az oldatot savval túltelitettük. Az ekként keletkező vegyületek a „nitrolsavak“, a melyeknek szerkezetét így fejezzük ki:



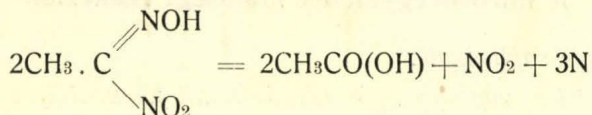
Ezek a nitrovegyületekből úgy keletkeztek, hogy két hidrogén-atomot az =N(OH) helyettesített.

A nitrolsavak vízben jól oldódó, édeskés ízű vegyületek, melyek gyakran jól kristályosodnak. A kék lakmuszt megvörösítik ugyan, de azért nagyon gyenge savak, miként ez elektromosságot vezető tehetségükből is kiténik. Alkáli-fémhydroxidok oldatában intenzív vörös színnel oldódnak. Ily módon az exploziv erythronitrólsav sói keletkeznek, melyek nem állandók. Melegítve, vagy napfényen isomer leukonitrólsavak sóivá alakulnak, melyek szintelenek.



A nitrolsavak hevítve, vagy huzamosabb állás közben, a nitrogén és nitrogéndioxidfejlődéssel bomlanak.

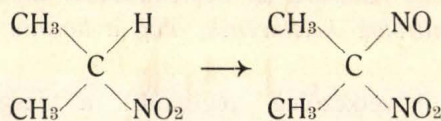
A végtermék zsírsav



Zsírsav keletkezik belőlük redukálásra is. A nitrogén azonban ammonia, hydroxylamin, vagy salétromossav alakban válik ki.

A másodrendű nitrovegyületek ugyanezen eljárás szerint mûló kék

színeződés kíséretében, vízben oldhatatlan pseudonitrátokat létesítenek, melyek a nitroso-csoportot tartalmazzák.



Ezek oldatban, vagy megolvasztva intenzív kék színűek.

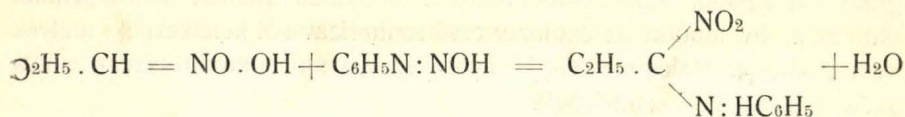
Reakció ferrichloriddal.

8. Az első- és másodrendű nitrovegyületek ferrichloriddal, lúgos oldatban, vöröses színű vegyületet keletkeztetnek.

A reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból körülbelül 0.1–0.2 g.-ot kémcsőben 1–2 cm³ tömény káliilúggal elegyítve, 1/2 cm³ éterrel rétegezzük s hozzá csepegtetünk 1–2 csepp ferrichloridot. Ha első- és másodrendű nitrovegyületek vannak, az éter vörösre, vagy barnás-vörösre színeződik.

Reakció phenyldiazoniumsulfáttal.

9. Phenyldiazoniumsulfáttal, vagy más hozzá hasonló diazonium-sókkal az elsőrendű nitrovegyületek nitroazo-, illetőleg nitroaldehazomvegyületeket keletkeztetnek.



Az isonitrovegyületeket jellemzi, hogy:

1. Szabad állapotban az elektromos áramot nem vezetik.
2. Alkáli-fémhidroxidoldatokban vörös színnel oldódnak.
3. Tömény kénsavban élénk színnel oldódnak.
4. Ha az isonitrovegyületeket éterben oldjuk, vagy finomul eloszlatjuk, azután sósavgázt hajtva bele melegítjük, égbék színeződést láthatunk.

A nitrosovegyületek minőségi reakciói.

Általános sajátágaik.

1. Színtelen, vagy gyengén sárgás színű jól kristályosodó, könnyen bomló, oldataikban és megolvasztott állapotban rendszerint intenzív kék, vagy zöld színű vegyületek. (A színtelenek bimolekulás, akékek monomolekulás módosulatai ugyanannak a vegyületnek.) Bomlás nélkül desztillálhatók és szűrös szagúak.

Reakció káliumjoddal.

2. Káliumjodid sósavval savanyított oldatából pillnatszerűleg jódot választanak ki.

Reakció hidrogénsulfiddal.

3. Hidrogénsulfid vizes oldatából ként szabadítanak fel.

Reakció ferrosulfát kénsavas oldatával.

4. A ferrosulfát kénsavas oldatával a salétromsavra jellemző reakciót idézik elő.

Reakció diphenylamin kénsavas oldatával.

5. Diphenylamin kénsavas oldatával kék színt öltenek.

Reakció a phenolnak kénsavas oldatával.

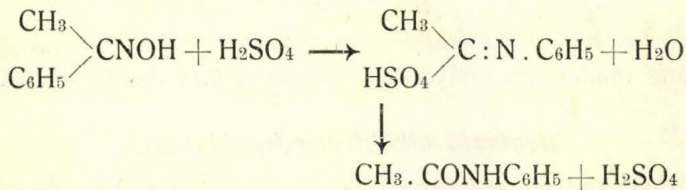
6. Phenol kénsavas oldatával élénken megvörösödnek.

Reakció anilin alkoholos oldatával.

7. Anilinnel s más aromás aminekkal azovegyületekké kondenzálódnak.

Reakció tömény kénsavval.

8. Tömény kénsavval melegítve, savamideket létesítenek.

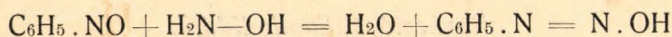
**Reakció tömény sósavval, phosphorpentachloriddal, acetylchloriddal stb.**

9. Tömény sósav, továbbá phosphorpentachlorid közvetítésével, úgy-szintén acetylchlorid s eczetsavanhydrid is hasonlóan hat.

E reakcióhoz legalkalmasabb kémszer a sósavval telített, 20% eczetsavanhydrides eczetsav, melynek fölöslegében a vizsgálandó anyagot vagy néhány napig hagyjuk állani, vagy pedig rövid ideig forraljuk.

Reakció hydroxylaminnal.

10. Hydroxilamin hatására az aromás nitrosovegyületek isodiazo-vegyületekké (a nitrosovegyületek oximjei) alakulnak.

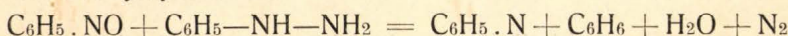


melyek phenollokkal azovegyületekké kondenzálódnak.

A reakcióhoz a vizsgálandó vegyületet alkoholban oldva „ α “, vagy „ β “ naphtollal és vizes hydroxylaminchlórhydráttal elegyítjük. majd folytonos rázás közben híg nátriumcarbonátoldatot csepegtetjük bele, mi által az oldat zöld színe barnán át, vörösbe csap át s a keletkezett azofesték a víztől csakamar pelyhekben válik ki.

Reakció phenylhydrazinnal.

11. Phenylhydrazinnal

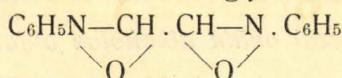


egyenlet szerint reagálnak.

A reakció végrehajtásának módszereit a mennyiségi módszereknél fogom ismertetni.

Reakció diazomethánnal.

12. Diazomethánnal éteres oldatban a glyoximnitrogénétere keletkeznek,



melyek aranyárga tűkben kristályosodnak.

Az isonitrosovegyületek minőségi reakciói.

1. Rendszerint jól kristályosodó vegyületek a kisebb molekulasúlyúak vízben majd mindig jól oldódnak s bomlás nélkül desztillálhatók is.

Reakció alkálifémhidroxidokkal.

2. Alkálifémhidroxidokban (káli- vagy nátronlúg) sölétesítés közben oldódnak.

Reakció savakkal.

3. Ásványi savakkal melegítve hydroxylaminra és aldehydre, illetőleg ketonokra bomlanak.



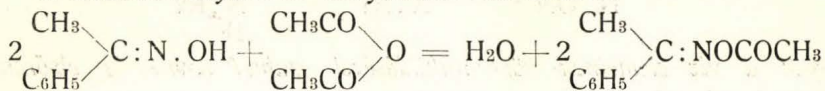
Reakció redukáló anyagokkal.

4. Redukáló anyagok (nátriumamalgam) hatására elsőrendű aminek keletkeznek.

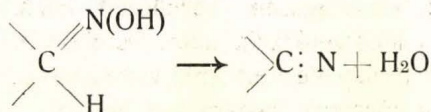


Reakció ecetsavanhydriddel.

5. Ecetsavanhydriddel acetyléterek származnak.



A reakciót úgy végezzük, miként a 71. számú oldalon irtam le, kivéve az aldoximeket, melyeknek savgyök származékait *nagy gondnal* kell előállítani, különben ezek ecetsavanhydriddel főzve, könnyen elveszítik a vízelemeit és nitrilekké alakulnak.



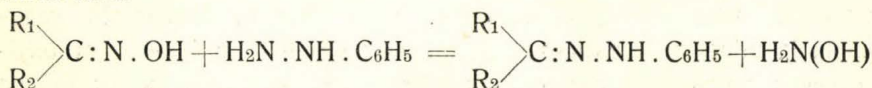
Ezt legkönnyebben úgy kerülhetjük el, hogy a savgyökhelyettesítést közönséges hőmérsékleten végezzük. E végett az oximet finom porrá törjük, majd a csupán feltétlenül szükséges mennyiségű ecetsavanhydriddel elegyítjük s exsikkátorban nátronmész felett addig hagyjuk állani, míg a reakció teljesen befejeződött, a mi ha (néhány nap, esetleg hét mulva) bekövetkezett, az összetett étert elkülönítjük.

Reakció benzoylchloriddal, phenylisocyanáttal, stb.

6. Benzoylchloriddal benzoyléterek létesülnek. Hasonló reakció megy végbe phenylisocyanáttal is.

Reakció phenylhydrazinnel.

7. Phenylhydrazinnel az isonitrosomaradék eltávolítása után hydrazonok keletkeznek.



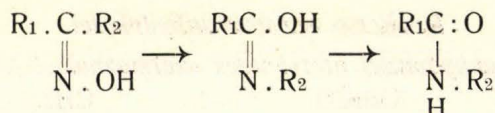
E reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagból kb. g.-ot 5—10-szeres alkoholban oldjuk, s grammnyi szabad phenylhydrazinnel, visszafolyós hűtővel felszerelt lombikban, $\frac{1}{2}$ —1 óra hosszat forraljuk, azután az elegyet fölös vízbe öntjük, mire a keletkezett hydrazon rendszerint leválik.

Reakció phenollal.

8. Phenol kénsavas oldatával színeződést csupán a nitrosoaminek s az aromás isonitrosovegyületek létesítenek, ellenben a zsírsavsorozat származékai változatlanul maradnak.

Reakció phosphorpentachloriddal, kénsavval, sósavval, stb.

9. Phosphorpentachlorid, továbbá tömény kénsav, úgyszintén sósav hatására intramolekulás áthelyeződés következtében alkylozott savamidok keletkeznek,



melyek a víz elemeinek közreműködésével szabad savra és elsőrendű aminra bomlanak.

E reakció végzésére az oxim erősen hígított éteres oldatát erős hűtés és rázás közben, kis részletekben, phosphorpentachloriddal addig elegyítjük, míg a fölös mennyiség az edény fenekén visszamarad. A leöntött folyadékot az elsődlegesen keletkezett imidchlorid megbontása végett jeges vízzel jól összerázzuk, nátriumcarbonáttal megszártjuk, bepárolgatjuk, mikor a helyettesített amid visszamarad. Az amid hydrolites átalakítására tömény sósavval 160°-ra kell hevíteni.

Tömény kénsavval e reakciót úgy végezzük, hogy a vizsgálandó anyagot 10 rész tömény kénsavban oldjuk, vízfürdön kb. egy óra hosszat forraljuk, majd a lehűlt oldatot jégre öntjük, hogy a savamid kiváljék.

Tömény sósavval pedig a reakciót következőleg végezzük: a vizsgálandó vegyületet tízszeres súlymennyiségű, 20% ecetsavanhydridet tartalmazó ecetsavban oldjuk, azután sósavval telítjük és bombacsőben kb. 3 órán át, 100°-on hevítjük.

Az aminosavak minőségi reakciói.

Általános sajátágaik:

1. Tiszta állapotban rendszerint fehér, jól kristályosodó vegyületek. Nagyrészt, főként a természetben fellelhetők, édes ízűek. Vízben rendszeren jól, alkoholban és éterben kevésbé oldódnak. Vizes oldataikból acetonnal majd mindig kicsaphatók. Vizes oldataik közömbös vegyhatásúak, mivel a molekulában egyidejűleg jelenlevő amido- s carboxyl-csoportok egymást kölcsönösen közömbösítik. A diaminosavak erősen lúgos hatásúak, a levegőből szénsavat szívnak. Kristályos állapotban erősen nedvességet szívó és szétfolyó anyagok. Tulajdonképpen olvadáspontja csak kevésnek van. A legtöbbnek csupán csak bomláspontja van. Egyesek szublimálnak. Vannak köztük optikailag aktívok is.

Jellemző sajátáguk az is, hogy úgy savakkal, mint lúgokkal egyaránt sókat alkotnak. A nehéz fémek sói közül főként a rézsók fontosak, a melyek rendszerint kristályos, nehezen oldódó csapadékok. Ugyancsak nehezen oldódnak a platinachloridhydrogénsav, úgyszintén a pikrinsav, a pikrolonsav, valamint a phosphorwolframsav sói is. E vegyületeket a 128. és 129. számú oldalakon tárgyaltak szerint állítjuk elő. Az aliphás aminosavak oldataikban a következő reakciókat mutatják.

Reakció ferrichloriddal.

2. Ferrichlorid vizes oldatával vérvörös színeződést létesítenek.

Reakció rézsulfáttal.

3. Rézsulfát, vagy rézchlorid vizes oldatával sötétkéken színeződnek, kivéven a γ , δ és ε aminosavakat, a melyek e reakciót nem idézik elő.

Reakció mercuronitráttal.

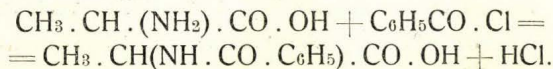
4. Mercuronitrát vizes oldatából gyakran már hidegben legtöbbször és gyorsabban melegítés közben higanyt választanak le.

Reakció salétromossavval.

5. Salétromsavval diazotálhatók. E reakció kivitelére a következőképpen járunk el. A vizsgálandó anyagból néhány czentigrammot kémcsőbe helyezünk, néhány csepp abszolút alkohollal elegyítjük és sósavgázzal telítjük. Erre az alkoholt szabad lángon elűzzük, vagy ha bomlástól tartanánk, óráüvegen vízfürdön bepárologatjuk. Majd újólág néhány csepp alkoholt elegyítve a reakciós tömeghez, a bepárologatást megismételjük, hogy a fölös sósavat elűzzük. A visszamaradó, alkoholban és éterben egyaránt jól oldódó szirupszerű tömeget, az éterre változtatott aminosav hydrochloridját kémcsőben, lehetőleg kevés vízben (néhány cseppben) oldjuk, reá étert rétegezünk, néhány csepp nátriumnitrit tömény vizes oldatával elegyítjük, azonnal jól összerázzuk, hogy a keletkezett diazovegyületet a salétromossav további roncsoló hatásától megvédjük. Az éteres réteget azután elkülönítjük, bepárologatjuk, mire az éterre változtatott diazoaminosav sajátságos szagú, sárga olajcseppeként visszamarad. E cseppek sósav hozzáöntésére élénken felpeszegnek, miközben nitrogénjuket elvesztik s a megfelelő chlorozott zsírsavéterekké alakulnak át.

Reakció savgyökchloridokkal, phenylisocyanáttal stb.

Benzoylchloriddal jól kristályosodó amino származékokat létesítenek, melyek azonosításukra gyakran szolgálnak.



E reakció kivitelére a következőleg járunk el. 1 g. anyagot mintegy 10 g.-nyi vízben feloldunk, 7 g. porított szórával s kis adagokban 5 g. benzoylchloriddal elegyítjük, azután közönséges hőfokon addig rázzuk, míg a benzoylchlorid szúrós szaga teljesen eltűnik. Ennek bekövetkeztével az oldatot sósavval túltelítjük, a kivált kristálytömeget megszáritjuk és a fölös benzoésavat ligroinnal eltávolítjuk.

Naphtalinsulfochloriddal hasonlóképpen nehezen oldódó kristályos termékek keletkeznek.

Ezeket a következőleg állíthatjuk elő. A vizsgálandó anyagból mintegy grammot, 10 g. normális nátronlúgban oldunk, majd 2 g.

sulfochloridnak 20 cm³ éterrel készült oldatával elegyítjük s gépben rázzuk, miközben 1—1½ óránként még mintegy három ízben ugyancsak 10 cm³ 1/1 normális nátronlúggal elegyítjük. Végezetül a vizes réteget az éterestől elkülönítjük, ez utóbbit megszűrjük, esetleg csontszénnel megtisztítjuk, majd sósavval túltelítve, a kivált kristályos tömeget elkülönítjük.

Phenylisocyanáttal szintén jellegzetes, vízben oldhatatlan, kristályos csapadékok keletkeznek.

Ezeket a következőleg állítjuk elő. A vizsgálandó anyagból grammnyit 8—10 cm³ normális kálilúgban feloldunk, majd az oldatot erősen lehűtjük s kis adagokban 1 g.-nyi phenylisocyanáttal elegyítjük, azután mindaddig rázzuk, míg a phenylisocyanát szúrós szaga teljesen eltűnik. A reakció befejeztével az oldatot sósavval túltelítjük, mire az aminosav isocyanátja kristályos csapadékként leválik.

A benzoylchloridhoz hasonlóan viselkednek az aliphás és egyéb aromás savgyökchloridok is.

Jellemző az aminosavakra az is, hogy a carbonsavakhoz hasonlóan összetett étereik, chloridjaik s egyéb származékaik is könnyűszerrel keletkeznek. Analitikai szempontból azonban ezek nem fontosak.

A fehérjék minőségi reakciói.

Általános sajátságaik.

1. A fehérjék szag- és íz nélküli, rendszerint fehér színű alak-talan testek. Egyrészük vízben oldódik, zömük ellenben csak sós, avagy gyengén lúgos, illetőleg savanyú vízben oldódik fel. Oldataik a poláros fény síkját balfelé fordítják. Jellemző sajátságuk továbbá, hogy az állati hártyán, úgyszintén a növényi pergamenten át nem diffundálnak, azaz kifejezetten kolloid természetűek s hogy az elektromos áramot szabad állapotukban nem vezetik, csupán csak sóik alakjában, mikor anionok és kationok egyaránt lehetnek. Kolloidszerű vizes oldataikból különböző úton, nevezetesen hevítéssel, közömbös vegyhatású sókkal, savakkal, alkohollal lecsaphatók, koagulálhatók. Indikátorokkal szemben közömbösen viselkednek.

Úgy savakkal, mint bázisókkal sókat alkotnak, mert molekulájukban amido- és carboxyltartalmú atómcsoportokat tartalmaznak. Sóik közül elemzési tekintetben főként az erős savakkal, nevezetesen a tömény sósavval, a kénsavval és a salétromsavval, úgyszintén a nehéz fémekkel való fontosak, melyek vízben oldhatatlanok, miért leválasztásukat csapadék alakjában lehetővé teszik.

A koagulációs próba.

2. *Jellemző sajátsága a fehérjéknek, hogy oldataikból (vizes) különböző, közömbös vegyhatású anyagok (alkohol avagy nátriumsulfát, ammon-*

sulfát stb.) hozzáelegyítésére avagy pusztán fizikai beavatkozásra, például hevítésre, kolloid állapotukból vízben oldhatatlan módosulatba mennek át.

A kivétel a következő:

A) A vizsgálandó anyag oldatából (kb. 10%) 2—3 cm³-t kémcsőben elsőbben is közömbösítünk, majd felforraljuk, azután híg ecetsavból (1:10) 2—3 cseppet ejtünk bele. Fehérjék jelenlétében pelyhes csapadék áll elő; a leszűrt folyadék pedig, helyes munkálkodás alkalmával, víztiszta, átlátszó. Fehérjében szegény oldatokat a reakció sikere érdekében czélszerű valamely közömbös vegyhatású sóval, például kénhegynyi nátriumchloriddal elegyíteni.

B) A koagulációt alkohollal következőleg végezzük: A fehérje oldatát közömbösítjük, vagy ecetsavval gyengén megsavanyítjuk, majd egyenlő térfogatú abszolút alkohollal elegyítjük s ha nem keletkeznék csapadék, a reakció sikere érdekében fel is forraljuk. (Különösen ha híg az oldat.)

C) Ammoniumsulfáttal a fehérjéket oldataikból akként csaphatjuk le, hogy a kémcsőben levő oldathoz addig elegyítünk ammoniumsulfátot, míg az tökéletesen telítetté válik. Rövid ideig tartó állás, avagy felforrálás után a fehérjék csapadékszerűen levállanak.

A fehérjék reakciója ásványi savakkal.

3. A fehérjéket oldataikból a kénsav, a sósav és a salétromsav mint csapadékot választja le. A kémlelésre rendszerint a salétromsavat alkalmazzuk. (Heller-féle próba.) E próba megejtése czéljából kémcsőbe mintegy cm³-nyi salétromsavat teszünk, majd a fehérjetartalmú oldatot óvatosan reárétegezzük. Az érintkezési felületen a csapadékként leváló fehérje fehér korongként, vagy rétegként válik észlelhetővé.

Reakció nehéz fémek sóival.

4. Nehéz fémek sóival, nevezetesen ferrichloriddal, rézsulfáttal, mercurichloriddal, közömbös, vagy lúgos ólomacetáttal, továbbá platina- és kobaltsókkal vízben nehezen oldódó csapadékokat alkotnak. E reakciók kivételére a vizsgálandó anyagokból mintegy 0.1—0.2 g.-ot 1—2 cm³ vízben oldunk, majd a fenti fémek normális oldataiból néhány cseppel elegyítjük, mire a fehérjék rendszerint csapadék alakjában levállanak. Egyes kivételes esetekben a reakcióhoz czélszerűbb a fehérjéknek nem közömbös, hanem az 1—2 csepp normális lúggal avagy savval elegyített oldatait használni.

Reakció az alkaloidok kémszereivel.

5. A fehérjék az alkaloidok kémszereivel, nevezetesen a metaphosphorsavval, a ferrocyanhydrogénsavval, a phosphorwolframsavval, a phos-

phormolybdensavval, a káliumhiganyjodiddal vagy a káliumbismuthjodiddal, a tanninnal, a pikrinsavval, a trichloreccetsavval, a phenollal, a salicylsulfosavval szintén csapadékot létesítenek.

E reakciókat a következőképpen végezzük. A vizsgálandó anyagból 0.2—0.3 g.-ot 2—3 cm³ vízben oldunk, majd

a) *metaphosphorsavval* való kémlelés kivételére a következőleg járunk el. A vizsgálandó anyagból 0.2—0.3 g.-ot 2—3 cm³ vízben oldunk, s normális metaphosphorsav vizes oldatával elegyítjük.

Ferrocyanhydrogénsav-val a kémlelés a következő. A fehérje vizes oldatát (2—3 cm³) 2—3 csepp ecetsavval megsavanyítjuk s 1—2 cm³ normális káliumferrocyanid-oldattal elegyítjük.

b) *phosphorwolframsav*-val *phosphormolybdensav*-val, *káliumhiganyjodid*-dal és *káliumbismuthjodid*-dal a következőleg kémlelünk. A körülbelül 10⁰/₀-os fehérje 2—3 cm³ vizes oldatába 2—3 csepp töménysósavat csepegtetünk, majd a fenti kémszerek normális oldatából 2—3 cm³-t elegyítünk;

c) *pikrinsav*-val *trichloreccetsav*-val, *phenol*-lal s *salicylsulfosav*-val a reakció kivitele teljesen hasonlóan történik;

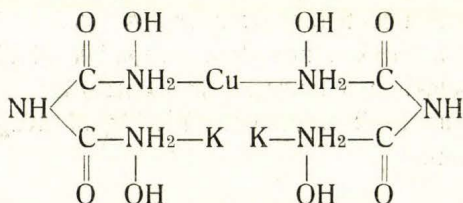
d) *tannin*-nal a reakciót csak úgy végezhetjük sikeresen, ha az 1—2 csepp ecetsavval megsavanyított oldatba késhegynyi nátriumchloridot teszünk és gondoskodunk róla, hogy erős ásványi savak ne legyenek jelen.

A fehérjék felismerésére szolgáló színreakciók.

A fehérjéket a színreakcióknak egész sorozata jellemzi. Ezek közül egy sem a fehérjének magának, hanem a benne levő egyes atomcsoportoknak sajátja. A gyakorlatilag fontosabb reakciók a következők:

A biuretpróba.

6. Ha valamely fehérje erősen lúgosított vizes oldatába néhány csepp híg (1:100) rézsulfátoldatot csepegtetünk, akkor fehérjék jelenlétében. kékes, vagy vöröses ibolya színeződés áll elő. A színeződést a képződött biuretrénoxidkálium okozza,



E reakció a



atómcsoportot tartalmazó vegyületeknek közös sajátja.

E reakció gyakorlatilag főként azért fontos, mert egyéb a fehérjéket jellemző reakciókkal ellentétben, csupán a fehérjéknek a sajátossága, míg a fehérjék bomlástermékei nem idézik elő. Így hát általánosságban a fehérjéknek a bomlástermékeiktől való megkülönböztetésére és elhatárolására szolgál.

Adamkiewicz reakciója.

7. *Ha fehérjét tömény ecetsavban oldunk s ebbe az oldatba tömény kénsavat folytatunk, az érintkezési felületen élénk vörös, zöld vagy ibolya színeződés áll elő.*

E reakció kivitelére 0.2—0.3 g. fehérjét kémcsőben, 2—3 cm³ ecetsavban oldunk, majd tömény kénsavat folytatunk rá. A reakció sikerének feltétele, hogy a használt ecetsav glyoxylsavtartalmú¹ legyen. Épp ezért célszerű az ecetsav helyett magát a glyoxylsavat alkalmazni s a kémlelést a következőképpen végezni. Mindenekelőtt glyoxylsavat készítünk, e célból tömény oxálsavoldatba kevés nátriumamalgamot teszünk, majd a gázfejlődés megszűntével az oldatot megszűrjük. 2—3 térfogat vízzel felhigítjuk. E hígított oldatból kémcsőbe 2—3 cm³-t öntünk, elegyítjük ugyanannyi fehérjeoldattal, majd pedig a kémcső szélén óvatosan kénsavat folytatunk bele. A színeződés első sorban a folyadékok érintkezési felületén áll elő.

E reakciót csupán azok a fehérjék létesítik, a melyeknek molekulájában az indol-csoport megvan, s így ez pusztán emez atómcsoport sajátosságának tekintendő.

Molisch reakciója.

8. *Ha valamely fehérje vizes oldatába alkoholos α -naphtolból néhány cseppet csepegtetünk, majd ez elegyet tömény kénsavval elegyítjük, élénk színeződés látható.*

E reakciónál a tömény kénsav hatására a fehérjéből furfurool válik ki, a mely a jelenlevő phenollal kondenzáció útján egyesül.

Liebermann reakciója.

9. *Alkohollal s éterrel tisztogatott fehérje füstölő sósavval főzve, sötétkéktől kékesibolyáig terjedő színeződést eredményez. E reakció is hasonlóan az előzőhöz furfurool-reakció.*

Reakció a Millon-féle kémszerrel.

10. *Millon kémszerével² a fehérjék rózsásvöröstől sötétvörösig terjedő színeződést öltenek. E reakció a fehérjékben levő oxiphenyl-csoport-*

¹ A kereskedésbeli ecetsav mindig tartalmaz glyoxylsavat.

² A kémszer előállítása: Feloldunk 1 rész higanyt 2 rész 1.42 sűrűségű salétromsavban, azután ebből az oldatból 1 térfogatot 2 térfogat vízzel elegyítünk; hagyjuk néhány órát nyugodtan állani s a leülepedett csapadékról a folyadékot leöntjük.

nak a tyrosinnak a sajátása s így azoknál a fehérjéknél, a melyeknek molekulájában a tyrosin-csoport nincs meg (pl. az enyv), elő sem áll.

A xanthoproteinreakció.

Ha valamely fehérje vizes oldatába tömény salétromsavat csepegtetünk, rendszerint már hidegen, még inkább melegítésre, sötétsárga színeződés jelenik meg, mely nátronlúggal való túltelítéskor vöröses-barnává, fölös ammoniától pedig élénk narancsszínűvé válik.

A reakció a fehérjék molekulájában levő oxiphenyl-csoportból előálló nitrovegyületnek tulajdonítható. A fehérjéken kívül azonban számos más vegyületnek (pl. huminanyagoknak) is ez a sajátása.

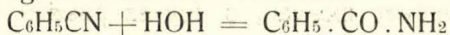
A nitrilek minőségi reakciói.

Általános sajátások.

1. Közöséges hőfokon folyékony, vagy szilárd halmazállapotú, közömbös vegyhatású vegyületek, jellegzetes szag, vagy szín nélkül. Vízben, híg savakban, vagy lúgokban rendszerint oldhatatlanok. Alkoholban, éterben, úgyszintén egyéb szerves oldószerekben oldódnak.

Reakció savakkal.

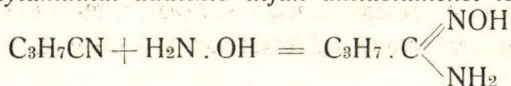
2. A nitrilek savakkal, nevezetesen sósavval, avagy kénsavval főzve savamidekké, illetőleg carbonsavakká változnak.



A reakció kivitelét a mennyiségi módszerek között ismerttettem. Hasonlóan viselkednek a víz és a lúgok jelenlétében is.

Reakció hydroxylaminnal.

3. Hydroxylaminnal addiczió útján amidoximeket létesítenek.



E vegyületek úgy savakban, mint lúgokban sók képződése közben oldódnak. Különösen jellegzetesek a bázisos rézsók, melyek akkor keletkeznek, ha az amidoximok vizes oldatát Fehling-féle oldattal elegyítjük.

E reakciót a következőképpen végezzük. A vizsgálandó anyagból kb. 1 g.-ot feloldunk 5 cm³ methyl- vagy aethylalkoholban, lehűtjük 0 C⁰-ra, majd 0.5—0.6 g. hydroxylaminnak 5 cm³ alkohollal készült, erősen lehűtött oldatával elegyítjük s állani hagyjuk, mire az amidoxim kristályai rendszerint csakhamar kiválanak.

Reakció ezüstcyaniddal.

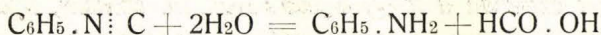
4. Ezüstcyaniddal, alkyljodiddal, sósavval és brómmal a karbylaminnal ellentétben addiczió útján nem egyesülnek.

A karbylaminek (isonitrilek) minőségi reakciói.*Általános sajátságok.*

1. *Közönséges hőfokon folyékony, vagy szilárd halmazállapotú, rendszerint szúrós, kellemetlen szagú vegyületek, vízben oldhatatlanok és szerves oldószerekben könnyen oldható vegyületek.*

Reakció ásványi savakkal s vízzel.

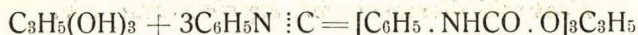
2. *Ásványi savakkal, úgyszintén vízzel főzve, hangyasavra és elsőrendű aminokre alakulnak át.*



A reakció kivitele céljából a vizsgálandó anyagból 0.3—0.5 g.-ot elegyítsünk kémcsőben köbczentiméternyi desztillált vízzel, melyben 1—2 csepp tömény sósavat, vagy kénsavat oldottunk. Azután forraljuk fel. Csakhamar tapasztalhatjuk, hogy az isocyanát feloldódik, miközben a kellemetlen szúrós szag eltűnik.

Reakció alkoholokkal, phenolokkal stb.

3. *Alkoholokkal a*



egyenlet szerint alakulnak át.

Kémszerként legcélszerűbb *glycerint* alkalmazni.

A reakció végrehajtását a 73. és 74. sz. oldalon irtam le.

Hasonlóan viselkednek phenolok, aminok stb. hatására is. Elemzés tekintetében ez a legfontosabb reakció, mert ily módon lehet a legkönnyebben jól kristályosodó származékokat előállítani.

Reakció higanyoxiddal.

4. *Higanyoxidot az isonitrilek isocyansavéterek keletkezése közben, fémes higanyra redukálnak.*

A reakció kivitele céljából tegyünk valamely kémcső fenekére egy-két csepp phenylisocyanátot, majd elegyítsük hozzá finoman porított higanyoxidból egy borsszemnyit, azután enyhén melegítsük Bunsen-féle lámpa lángja felett; azonnal tapasztalhatjuk, hogy a sárga higanyoxid színét szürkére változtatva, fémes higanyra alakul át, miközben az isocyanát kellemetlen szúrós szaga eltűnik.

Reakció ezüstcyaniddal, alkyljódiddal, sósavval, brómmal stb.

5. *Ezüstcyaniddal, alkyljódiddal, sósavval, brómmal stb. addiczió útján egyesülnek.* Elemzés tekintetében e reakcióknak nincs fontosságuk.

Szén-, hidrogén- és kéntartalmú vegyületek.**A thioalkoholok (merkaptánok) minőségi reakciói.***Általános sajátságaik.*

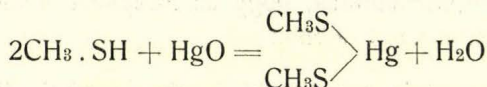
1. Rendkívül kellemetlen, szúrós szagú, folyékony, vagy szilárd hal-mazállapotú, bomlás nélkül desztilláló vegyületek.

Reakció alkálifémhydroxidokkal.

2. Kálium- vagy nátriumhydroxidoldatban a phenolokhoz hasonlóan, sószerű vegyületeket létesítve, oldódnak fel. Ezek a vegyületek a merkaptidek, melyeket azonban a leggyengébb savak, pl. szénsav, hidrogénsulfid is megbonthatnak, mikor ismét merkaptánok keletkeznek.

Reakció mercurioxiddal.

3. Mercurioxiddal élénk reakció kíséretében mercurimerkaptidok létesülnek:



melyek alkoholból rendszerint kristályosan válnak le.

Reakció ólomacetáttal, cupriacetáttal stb.

4. Alkoholos oldatban alkoholos, ólomacetáttal elegyítve, ólommerkaptidokat létesítenek.

5. Cupriacetát irányában is hasonlóképpen viselkednek, midőn cupri-merkaptidok keletkeznek.

Reakció aurichloriddal, platinachloriddal stb.

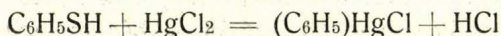
6. Aurichloriddal, sósavfejlődés kíséretében, aurimerkaptidok keletkeznek.

7. Hasonlóképpen viselkednek a platina-, az irridium- és a palladium-chloriddal szemben is.

Jellemző, hogy sósav hatására ezek a vegyületek nem bomlanak.

Reakció mercurichloriddal.

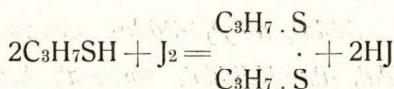
8. Mercurichlorid alkoholos oldatával



egyenlet szerint hatnak, miközben nehezen oldódó, kristályos csapadék válik ki.

Reakció jóddal.

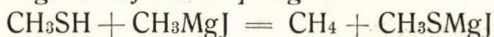
9. Jóddal az



egyenlet szerint dialkylsulfidek keletkeznek. (A reakció végrehajtásának módját l. a mennyiségi módszerek közt.)

Reakció methylmagnesiumjodiddal.

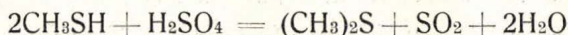
10. Methylmagnesiumjodiddal pedig a



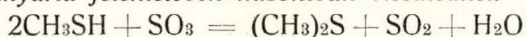
egyenlet szerint metán keletkezik, (A reakció végrehajtásának módja l. a mennyiségi módszerek közt.)

Reakció tömény kénsavval.

11. Tömény kénsavban oldva, nem a kénsavétereket, hanem a sulfidokat létesítik:

**Reakció kénsavanhydriddel.**

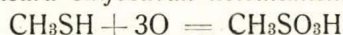
Kénsavanhydrid jelenlétében hasonlóan viselkednek



E szerint a fejlődő kéndioxid a merkaptánok felismerésére szolgálhat.

Reakció salétromsavval.

Salétromsav hatására sulfosavak keletkeznek.

**A thioéterek (sulfidok) minőségi reakciói.**

Általános sajátságaik.

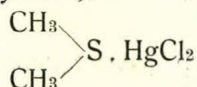
1. E vegyületeket jellemzi, hogy a merkaptánokhoz hasonlóan kellemetlen szagúak.

Reakció alkálifémhydroxidokkal.

2. Eltérnek azonban a merkaptánoktól annyiban, hogy lúgokban (káli- vagy nátronlúg) nem oldódnak, vagyis fémmel helyettesíthető hidrogénjük nincs.

Reakció mercurichloriddal.

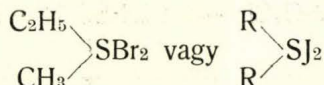
3. Mercurichloriddal s hozzá hasonlóan más nehéz fémek halogén-származékaival is jól kristályosodó,



összetételű, addicziós származékokat létesítenek.

Reakció halogének oldatával.

4. Bróm, vagy jód híg, vizes oldatával hidegen úgyancsak jól kristályosodó



összetételű származékokat létesítenek.

Szén-, hidrogén-, kén-, és oxigéntartalmú vegyületek.**A sulfosavak minőségi reakciói.***Általános sajátosságai.*

1. Savjellemű, vízben, alkoholban rendszerint könnyen oldható vegyületek.

Reakció alkálifém- és alkáliföldfémhidroxidokkal.

2. Az alkálifémhidroxidokkal és az alkáliföldfémhidroxidokkal létesített sók vízben rendszerint könnyen oldódnak, úgy hogy se nátriumhidroxiddal, se baryumhidroxiddal csapadékot nem idéznek elő.

3. Éterben oldhatatlanok.

Reakció phosphorpentachloriddal.

4. Phosphorpentachlorid hatására sóikból sulfosavchloridok származnak.



E származékokat jellemzi, hogy a carbonsavakhoz hasonlóan

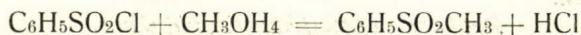
a) vízzel a



egyenlet szerint újjólag sulfosavakra és sósavra alakulnak.

Reakció alkoholokkal.

b) Alkoholokkal vagy phenolokkal a



egyenlet szerint sulfosavétereket létesítenek.

Reakció ammoniával.

c) ammoniával az



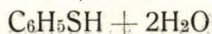
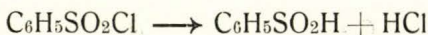
egyenlet alapján sulfosavamidokat létesítenek, melyek vízből kristályosan válnak le.

Reakció szerves aminokkal.

d) Ugyanúgy viselkednek szerves aminok jelenlétében is.

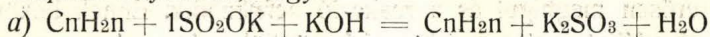
Reakció redukáló anyagokkal.

e) Redukáló anyagok hatására sulfinsavak, azután merkaptánok keletkeznek.

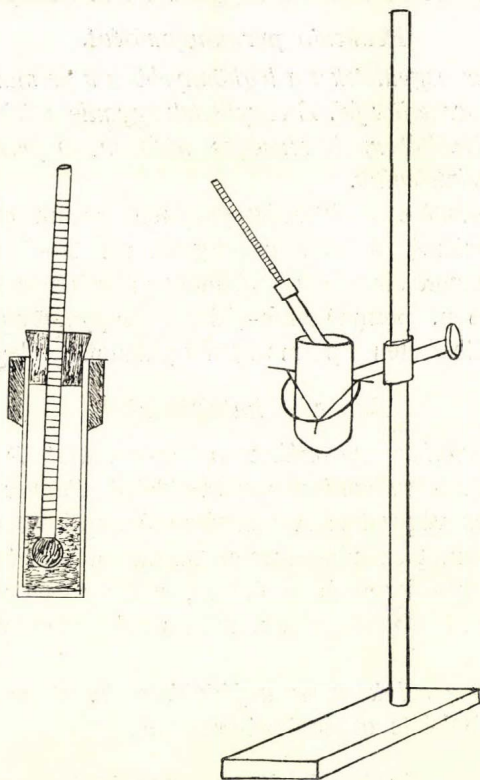


Reakció alkálifémhydroxidokkal.

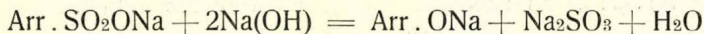
Kálium- vagy nátriumhydroxiddal összeolvasztva a

I. Aliphás sulfosavak, vagy:

egyenlet szerint alakulnak át, vagy hidrogén fejlődése közben teljes oxidációs terméket létesítenek.



42. rajz.

II. Az aromás sulfosavak phenolokká alakulnak át.

E reakciót úgy végezzük, hogy 15—20 cm³-es nikkeltégelyben (l. a 42. számú rajzot) kb. 3 g. szilárd nátriumhydroxidot 3—4 csepp vízzel elegyítve, 280—300 C^o-ra hevítjük, majd a vizsgálandó anyagból kb. 1 g.-ot részletekben, folytonos kavargatás közben a megolvadt nátriumhydroxiddal elegyítjük, közben újabb részlet hozzákeverésével addig várva, míg az olvadék hőfoka, mely az újabb részlet hozzákeverése alkalmával csökken, az eredeti magasságát ismét eléri. Ha a vizsgálandó

anyag összes mennyiségét ilyképpen a nátriumhydroxiddal összeolvasztottuk, a tégely alatti lángot növelve, a hőfokot 320—350 C°-ra emeljük és a hevítést mintegy 5—10 perczig tovább folytatjuk, miközben az olvadék erősen meghigul és a reakció befejeződik. Ennek bekövetkeztével az olvadékot óvatosan fölös vízbe öntjük, sósavval megsavanyítjuk és a keletkezett terméket elkülönítjük.

A telítetlen, kettős kötésű vegyületek minőségi reakciói.

Reakció permanganáttal.

1. A telítetlen vegyületeket a legkönnyebben a permanganát iránt való viselkedésükből ismerhetjük fel. E vegyületek ugyanis nátriumcarbonát, vagy hydrocarbonát jelenlétében, közönséges hőfokon, a permanganát-oldatot pillanatszerűleg színtelenítik.

E próba kivitelére a következőképpen járunk el. A vizsgálandó anyagból (pl. olajsav) néhány czentigrammot 2—3 cm³ vízben feloldunk, vagy finoman elosztunk, késhegynyi szódával elegyítjük, majd néhány csepp $\frac{1}{10}$ n. permanganát-oldatot cseppentünk bele. Telítetlen vegyületek jelenléte esetén a permanganát pillanatszerűleg elszíntelenedik.

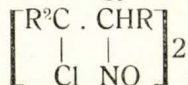
Reakció halogénéekkel.

A permanganáthoz hasonlóan a brómoldatot is pillanatszerűleg színtelenítik el, miközben addicziós származékok állanak elő. A reakciót a következőképpen végezzük: A vizsgálandó anyagból (pl. allylalkohol) néhány czentigrammot széndisulfidban, széntetrachloridban, eczetsavban, éterben, avagy chloroformban feloldunk, néhány csepp brómos chloroformmal, eczetsavval stb. elegyítjük, mire a brómos oldat pillanatszerűleg elszíntelenedik.

Hasonlóképpen színtelenítik a jódoldatot is. E reakciót a legczél-szerűbben a H ü b l-féle oldattal végezhetjük.

Reakció nitrosylchloriddal.

A nitrosylchloriddal többnyire kristályosan leváló csapadékszerű addicziós származékok keletkeznek. Ily vegyületek nagy könnyedséggel főként az R₂.C: CHR₁ szerkezetű vegyületekből létesülnek.

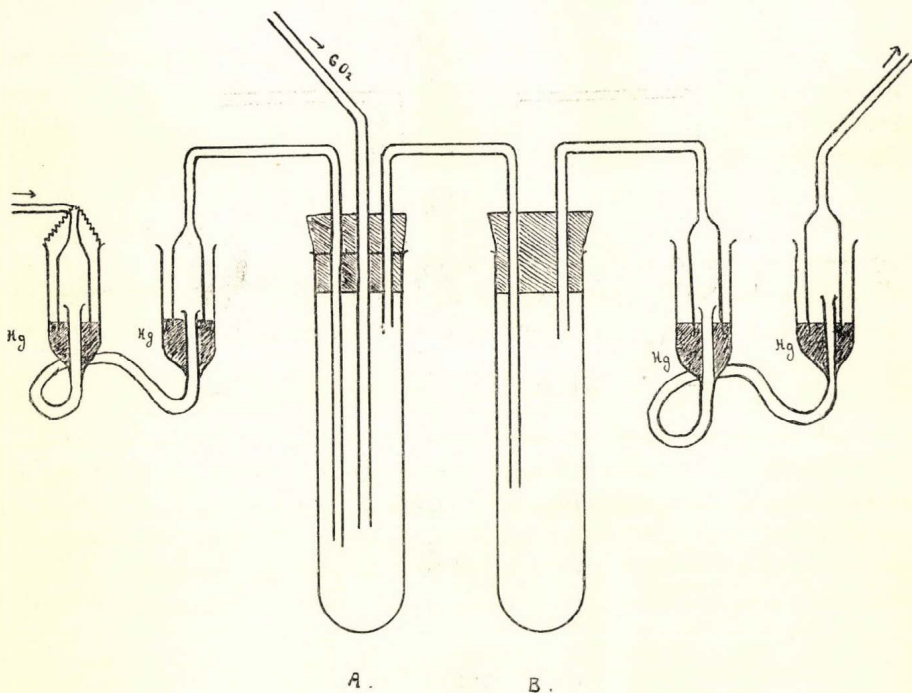


bimolekulás szerkezetűek, szilárd állapotban színtelenek, oldataikban s megolvasztott állapotban azonban kékek.

¹ A H ü b l-féle oldatot a következőképpen készíthetjük: Feloldunk egyrészt 25 g. jodot, másrészt 30 g. mercuri chloridot 500—500 cm³ 95%-os alkoholban és e két oldatból használat alkalmával egyenlő térfogatot elegyítünk.

E reakciót a következőképpen hajthatjuk végre. Kémcsőben elegyítünk cm^3 -nyi amyl-nitritet a vizsgálandó anyag (pl. limonen) g.-nyi mennyiségével, majd erős hűtés közben, cm^3 -nyi füstölő sósavat öntünk hozzá. Azután az elegyhez kevés alkoholt, avagy eczetsavat öntünk és hideg helyre tesszük, hogy a nitrosochlorid minél gyorsabban kiválhasson.

Hasonló könnyedséggel keletkeznek a többnyire ugyancsak jól kristályosodó nitrositek s nitrosatok is, a melyek szintén kristályos csapadékok.



43. rajz.

E próbát a következőképpen végezzük. Kémcsőben cm^3 -nyi vizsgálandó anyagot, (pl. dipenten) erős hűtés közben elegyítünk ugyanannyi amyl-nitrittel, eczetsavval, salétromsavval (1.395 fajsúlyú) és annyi alkohollal, hogy az oldat zavarossága megszűnjék. Majd addig csepentünk bele vizet, míg az oldat újra zavarossá válik. Azután hűtőkeverékbe tesszük, mire a nitrosat kristályos csapadékként leválik.

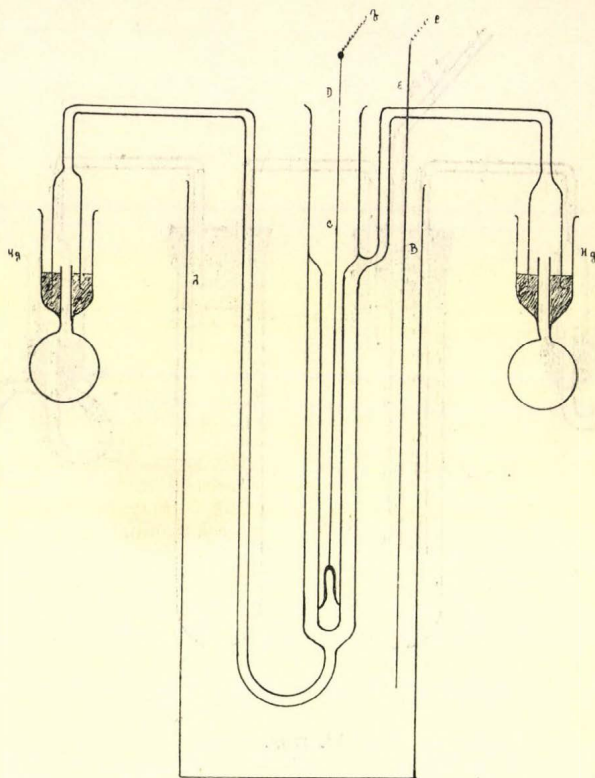
Épp ily könnyen állanak elő a nitrositek is. Csupán a salétromsav helyett salétromossavat alkalmazunk.

A nitrosobromidokat s a nitrosojodidokat (ugyancsak kristályos csapadékok) hidrogénbromidsav s hidrogénjodidsav segítségével állíthatjuk elő.

Reakció ózonnal.

Ózonnal jellegzetes addíciós származékok, az ozonidek állanak elő. (Ezeknek sajátosságairól bővebben a 127. sz. oldalon.)

E reakciót a következőképpen hajthatjuk végre. A vizsgálandó anyagból (pl. kautsuk) 1 g.-ot 10 cm³ chloroformban oldunk, majd az oldatot a 43. számú ábrán látható készülék „A” részébe töltjük (a „B” edény pusztán az elillanó termékek visszatartására szolgál).



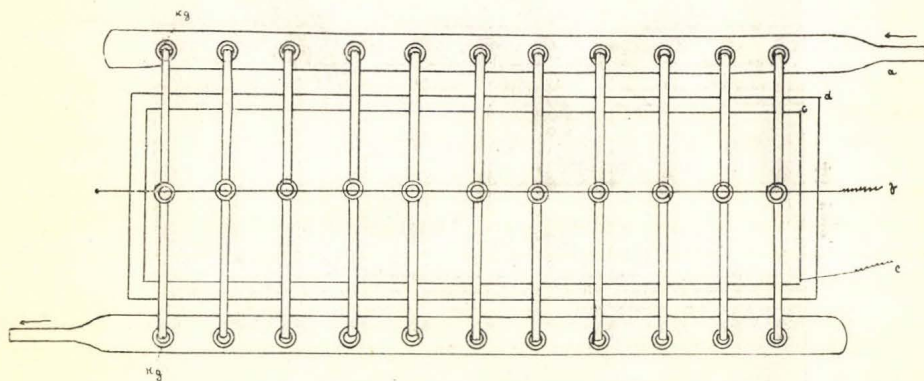
44. rajz.

gál) s szén-sav behajtása közben addig hajtunk ózont a készüléken át, míg a kivett próba a jégezetes brómoldatot már nem színteleníti el, a mi körülbelül $\frac{1}{2}$ —1 óra alatt érhető el. Ennek bekövetkeztével a fölös chloroformot vákuumban alacsony hőfokon (a robbanások elkerülése végett legfeljebb 25 C⁰-on) elűzzük; a visszamaradó terméket mintegy 5 cm³ eczetéterben oldjuk s ligroinnal addig elegyítjük, míg az ozonid olajszerű anyagként teljesen leválik. Hűtőkeverékben e termék üvegszerű tömeggé mered, s ilyképpen az eczetéterligroin-elegyből könnyű szerrel elválasztható. Erre a termékre különösen jellemző viselkedése a víz

jelenlétében. Ha ugyanis az üvegszerű ózonidet mintegy tízszeres mennyiségű vízzel elegyítjük, azután gőzáramban desztilláljuk, *aldehidek* keletkeznek, melyeket könnyen kimutathatunk. Így pl. a kaucsukból laevulinaldehyd áll elő.

Ózon előállítására a Berthelot-Siemens-féle készüléket ajánlatos használni, melyben az ózon a sötét elektromos kisülés folytán létesül. A berendezés áll a csövekből s a táplálásukra szolgáló s mintegy 10,000 volt feszültséggel bíró elektromos berendezésből.

A sötét elektromos kisülés létesítésére magas feszültségű (mintegy 10,000 volt) elektromos áram szolgál, melyet a világítási vezetékből transzformátorral állíthatunk elő. Váltakozó áram esetén elégséges ezt egyszerűen bekapcsolni. Ha egyenáramunk van, azt a transzformátorba való bevezetés előtt, váltakozó áramra kell átalakítani, a mi a legegyszerűb-



45. rajz.

ben akként történhetik, hogy az egyenárammal motort, ennek segítségével váltakozó áramú dinamót hajtatunk.

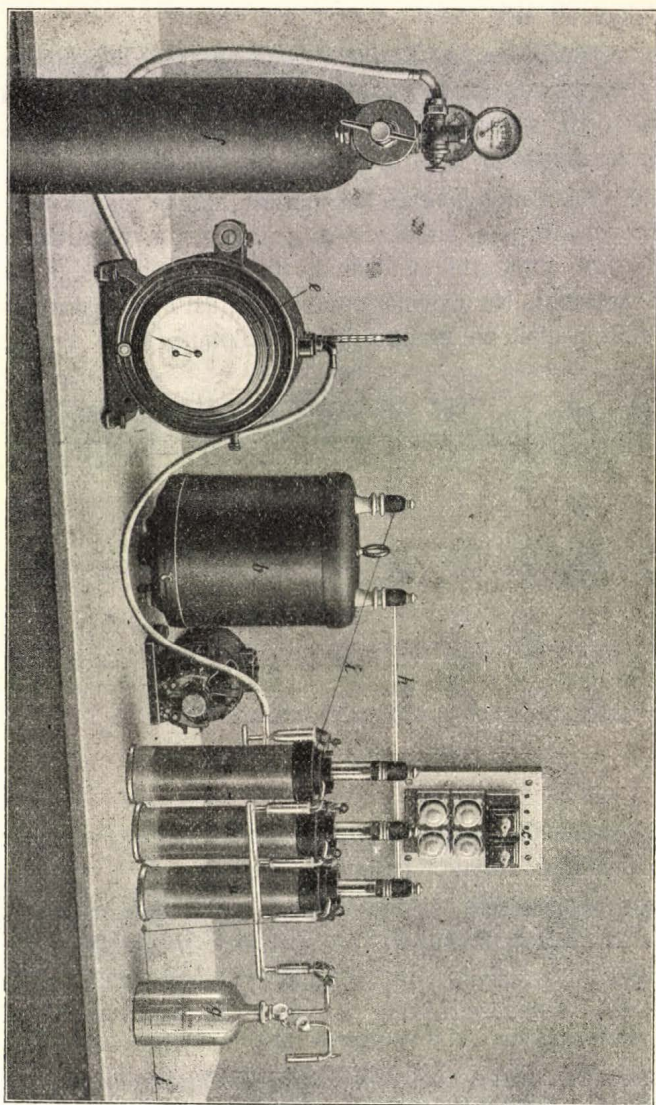
Az ózon fejlesztésére szolgáló Berthelot-féle csőelem berendezését a 44. sz. rajzon láthatjuk. A csőelemek megfelelő méretű elem-üvegben függenek, a melyeket az „A”, „B” szintáig vízzel kell megtölteni. E víz a külső áramvezető, míg a belső, az ózoncsőelemben ugyanolyan szintájmagasságig („C”) töltött víz. A magas feszültségű elektromos áramot a vízbe, alkalmas nickelelektrodok (D, E) vezetik. Az oxigén bevezetésére higanyzárral ellátott üvegcsövek szolgálnak.¹

A kapcsolás mintáját a 45. sz. ábra tünteti fel. E berendezéssel az átvezetett oxigén ózontartalma mintegy 10⁰%. Az ózonnál való átalakítás főként a készüléken átvezetett oxigén abszolút száraz voltától függ,

¹ Gummicsöveket e célra nem lehet alkalmazni, mert az ózon hatására hamar tönkremennek.

miért is az oxigént előbb koncentrált kénsavval, majd foszforpentoxiddal töltött csövön áthajtva, víztelenítjük.

46. rajz.



A készülékből eltávozó oxigén ózontartalmát legegyszerűbben jóddal való titrálással határozhatjuk meg.



A meghatározás kivitelére a gáz valamely ismert térfogatát (gázórával mérve) 10%-os káliumjodid oldatán bocsátjuk át, majd az oldatot

megsavanyítva a kiválott jódn mennyiségét titrálással ($1/10$ nátrium thio-szulfát) határozzuk meg.

Reakció vízzel, savakkal, bázisokkal stb.

Az előző kémszereken kívül a kettős kötésű vegyületek addiczió útján még a következő anyagokkal is vegyülnek, ú. m. vízzel, ásványi savakkal, nevezetesen sósavval, bróm- és jódhidrogénsavval, kénsavval továbbá eczetsavval, ammoniával és orgánikus hidrazinekkal stb., elemzés tekintetében ezek nem fontosak, minthogy az általuk előállott változások nem szembeötlők.

A hármass kötésű telítetlen vegyületek minőségi reakciói.

Reakció cuprosókkal, ezüstsókkal és higanysókkal.

1. Elemzés tekintetében a hármass kötésű vegyületekre legjellemzőbbek a réz-, az ezüst- és a higanysókkal előállott oldhatatlan csapadékok. Kémszerként alkalmazhatunk: a) ammoniás cuprooldatot,¹ b) ammoniás ezüstoldatot,² c) alkoholos ezüstnitrátoldatot és d) a Nessler-féle kémszert.³

Az e kémszerekkel való reakciók a legkönnyebben acetylénnel ejthetők meg. Öntsünk e három kémszer bármelyikéből kémcsőbe néhány cm^3 -t, s hajtunk át rajta acetylént. Csakhamar zavarodás, majd csapadék keletkezik, mely megszáradva könnyen robban.

Reakció oxidáló anyagokkal.

2. Permanganát lúgos oldatát a kettős kötésű vegyületekhez hasonlóan színtelenítik.

Reakció halogénnel.

3. Hasonlóképpen színtelenítik a bróm- és jóddoldatot is.

Addicziós reakciók.

4. Addicziós termékeket létesítenek vízzel, haloidsavakkal, alkoholokkal, phenolokkal, merkaptanokkal, ammoniával, alkylaminekkel, továbbá hydroxilaminnal, hidrazinokkal, carbamiddal, diazovegyületekkel, hypochloritokkal stb. stb., azonban ezek elemzés tekintetében nem fontosak.

¹ Ammoniás cuprooldat előállítására oldjunk fel 1 g. rézszulfátot kevés vízben, elegyítsünk hozzá 4 cm^3 ammoniát (20–21%-os) s 3 g. hydroxylaminchlorhydrátot, rázzuk jól fel s töltsük fel 100 cm^3 -re. Rövid idő elteltével az oldat színét veszti s ilyenkor már használható. A tartóssága körülbelül 3 napra terjed.

² Ammoniás ezüstoldatot úgy készíthetünk, hogy 1 g. ezüstnitrátot kevés vízben oldunk, majd cseppenként ammoniával addig elegyítjük, míg a kezdetben előállott csapadék feloldódik. Azután az oldatot vízzel kiegészítjük 100 cm^3 -re.

³ Nessler-féle oldatról a kémszerek közt van szó.

I. Egybefoglaló táblázat szén-, hidrogén- és oxigéntartalmú vegyületek minőségi reakcióiról.

Sorszám	K é m s z e r	P h e n o l																Diketon				Carbon sav		Oxycarbonsav		Ketonsav			Sav-anhydrid		Összetett éter	Egyszerű éter	Oximethylen	Lakton	Peroxid	Ozonid	
		Alkohol			egy vegyértékű	két vegyértékű		három vegyértékű		Aldehyd	Keton	1, 2	1, 3	1, 3, 1, 4	Chinon	Czukor	elsőrendű	másodrendű	harmadrendű	α-sav	β-sav	γ-sav	ortho	meta	para	1, 2, 1, 3, 1, 4	mono-di-	mono-di-									
		elsőrendű	másodrendű	harmadrendű		sorozat																															
							ortho	meta	para																				pyrogallol	oxihydrochinon							phloroglucin
1	Acetylchlorid	+	+	+	+	+	+	+	+	+									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+						
2	Agostini kémszere														+																						
3	Alkálifémhydroxid																																				
4	Alkálifémkarbonát																																				
5	Alkohol (sósavas)																																				
6	Amidoguanidin																																				
7	Amin (szerves)																																				
8	Ammonia																																				
9	Antimontrifluorid					+																															
10	Baryumoxid		+	+																																	
11	Benzhydrazid																																				
12	Benzolsulfochlorid		+	+																																	
13	Benzoylchlorid																																				
14	Bitto kémszere.		+	+																																	
15	Carbamidchlorid																																				
16	Deniges kémszere																																				
17	Diazobenzolsulfosav																																				
18	Diazomethan		+	+																																	
19	Diazoparanitril																																				
20	Diazosulfanylsav																																				
21	Dimethylanilin																																				
22	Dimethylszulfát		+	+																																	
23	Diphenylcarbamid																																				
24	Eczetsavanhydrid		+																																		

Jelmagyarázat: + jellel az elemzésileg alkalmazható reakciót jelölöm. — jellel a reakció kimaradását, úgyszintén az elemzésre nem alkalmazható reakciót jelölöm.

1. Egybefoglaló táblázat szén-, hidrogén- és oxigéntartalmú vegyületek minőségi reakcióiról.

Sorszám	K é m s z e r	P h e n o l																				Diketon				Carbon-sav	Oxycarbonsav		Ketonsav			Sav-anhydrid	Összetett éter	Egyszerű éter	Oximethylen	Lakton	Peroxid	Ozonid																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
		Alkohol			egy vegyértékű	két vegyértékű		három vegyértékű			Aldehyd	Keton	1, 2	1, 3	1, 4	Chinon	Czukor	elsőrendű	másodrendű	harmadrendű	α-sav	β-sav	γ-sav	ortho	meta		para	1, 2	1, 3	1, 4	mono-								di-																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
		elsőrendű	másodrendű	harmadrendű		ortho	meta	para	pyrogallol	oxilhydrochinon																														phloroglucin	sorozat																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
																										1, 2						1, 3										1, 4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
25	Fehling kémszere																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			

Jelmagyarázat: + jellel az elemzésre használható reakciót jelölöm. — jellel a reakció kimaradását, úgyszintén az elemzésre nem alkalmazható reakciót jelölöm.

[illegible]

Jelmagyarázat: + jellel az elemzésre alkalmazható reakciót jelölöm. — jellel a reakció kimaradását, úgyszintén az elemzésre nem alkalmazható reakciót jelölöm.

II. Egybefoglaló táblázat szén-, hidrogén- és nitrogéntartalmú vegyületek minőségi reakcióiról.

Sorszám	K é m s z e r	Aminok				Nitrilek	Diazo- vegyü- letek		Azovegyületek	Hydrazinok	Hydrazovegyületek
		elsőrendűek	másodrendűek	harmadrendűek	negyedrendűek		aliphások	aromások			
1	Acetylen	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—
2	Aldehyd	+	+	—	—	—	+	—	—	+	—
3	Alkohol	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
4	Amin	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
5	Anilin	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
6	Aranychlorid	+	+	+	+	—	—	+	—	+	—
7	Benzolsulfochlorid	+	+	—	—	—	—	—	—	+	+
8	Benzoylchlorid	+	+	—	—	—	—	—	—	+	+
9	Carbonsav	+	+	—	—	—	+	—	—	+	—
10	Chloroform + kalilug	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	Cyanezüst	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
12	Diazomethán	+	+	—	—	—	—	—	—	+	+
13	Dimethylsulfát	+	+	—	—	—	—	—	—	+	+
14	Eczetsavanhydrid	+	+	—	—	—	—	—	—	+	—
15	Ezüstoldat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	Ezüstoxid	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—
17	Fehling-oldat	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—
18	Ferrocyanhydrogensav	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—
19	Formaldehyd	+	—	—	—	—	—	—	—	+	—
20	Halogén (brom)	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
21	Hydrogéncyanid	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
22	Hydrogensulfid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	Hydroxylamin	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
24	Jód	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+
25	Jódalkyl	+	+	—	—	+	—	—	—	—	—
26	Káliumbromid + brom	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
27	Káliumcupricyanát	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
28	Káliumjodid	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—
29	Keton	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—
30	Mercurichlorid	+	+	+	+	—	—	—	—	+	+
31	Mercurioxid	—	—	—	—	+	—	—	—	+	+
32	Metaphosphorsav	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	Methylalkohol	—	—	—	—	+	+	+	—	—	—
34	Natriumamalgam	—	—	—	—	—	+	+	+	—	+
35	Natriumhydrosulfit	—	—	—	—	—	+	+	+	—	—
36	Nitroprussidnatrium + pyroszőlósav	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	Nitrosylchlorid	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
38	Összetett éter	+	+	—	—	—	—	—	—	+	—
39	Phenol	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—
40	Phenylisocyanat	+	+	—	—	—	—	—	—	+	+
41	Platinachlorid	—	+	+	+	—	—	+	—	+	—
42	Salétromossav	+	+	—	—	—	—	—	+	+	—
43	Salétromsav	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+
44	Sósav	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
45	Stannochlorid	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+
46	Szendisulfid	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
47	Thyonilchlorid	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
48	Víz	—	—	—	—	+	+	+	—	—	—
49	Xylyléndibromid	+	+	+	—	—	—	+	—	—	—
50	Zinkpor eczetsavval	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+

Jelmagyarázat: + jellel az elemzésre alkalmazható reakciót jelölöm. A — jel a reakció kimaradását, úgyszintén az oly reakciót is jelöli, a mely elemzésre alkalmatlan.

III. Egybefoglaló táblázat szén-, hidrogén-, nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületek minőségi reakcióiról.

Sorszám	Kémszer	Nitro- vegyü- letek	Nitroso- vegyü- letek	Iso- nitroso- vegyü- letek	Aminó- savak	Fehérjék
1	Adamkievitz kémszere	—	—	—	—	+
2	Alkálfémhydroxid	+	+	+	+	+
3	Alkohol	—	—	—	—	+
4	Anilin	—	+	—	+	—
5	Bensoylchlorid	—	—	+	+	—
6	Biuret-kémszer	—	—	—	—	+
7	Brom + alkálfémhydroxid	+	—	—	—	—
8	Diazomethán	—	+	+	+	—
9	Diphenylamin + kénsav	—	+	—	—	—
10	Eczetsavanhydrid	—	—	+	+	—
11	Ferrichlorid	+	—	—	+	+
12	Ferrocyanhydrogénsav	—	—	—	+	+
13	Ferrosulfát + kénsav	—	+	+	—	—
14	Hydrogécyanid	—	—	+	—	—
15	Hydrogénsulfid	—	+	—	—	—
16	Hydroxylamin	—	+	—	—	—
17	Jódalkyl	—	—	+	+	—
18	Káliumjodid	—	+	—	—	—
19	Koagulációs próba	—	—	—	—	+
20	Liebermann kémszere	—	—	—	—	+
21	Mercuronitrát	—	—	—	+	+
22	Metaphosphorsav	—	—	—	+	+
23	Millon kémszere	—	—	—	—	+
24	Molisch kémszere	—	—	—	—	+
25	Nátriumamalgam	+	+	+	—	+
26	Olomaczetát	—	—	—	+	+
27	Platinachlorid	—	—	—	+	+
28	Phenol + kénsav	—	+	+	—	+
29	Phenyldiazoniumsulfát	+	—	—	—	—
30	Phenylhydrasin	+	+	+	—	—
31	Phenylisocyanat	—	—	+	+	—
32	Phosphorpentachlorid	—	+	+	+	—
33	Phosphorwolframsav	—	—	—	+	+
34	Phosphormolybdénsav	—	—	—	+	+
35	Pikrinsav	—	—	—	+	+
36	Rézsulfát	—	—	—	+	—
37	Salétrommossav	+	—	—	+	—
38	Sósav	—	—	+	+	+
39	Stannochlorid	+	+	+	—	—
40	Titántrichlorid	+	+	+	—	—
41	Xantoproteinpróba	—	—	—	—	+
42	Zinkpor eczetsavval	+	+	+	—	—

Jelmagyarázat: + jel az elemzésre alkalmazott reakciót jelöli. A — jel a reakció kimaradását, úgy-
szintén az oly reakciót is jelöli, a mely használatra alkalmatlan.

IV. *Egybefoglaló táblázat szén-, hidrogén- és kéntartalmú vegyületek minőségi reakcióiról.*

Sorszám	Kémszer	Thio-alkoholok	Thio-éterek
1	Alkáli-fémhydroxid	+	—
2	Aurichlorid	+	+
3	Bróm	+	+
4	Cupriacetát	+	—
5	Jód	+	+
6	Kénsav	+	—
7	Kénsavanhydrid	+	—
8	Methylmagneziumjodid	+	—
9	Mercurichlorid	+	+
10	Mercurioxid	+	—
11	Ólomacetát	+	—
12	Platinachlorid	+	+
13	Salétromsav	+	—

V. *Egybefoglaló táblázat telítetlen vegyületek minőségi reakcióiról.*

Tétel	Kémszer	Kettős kötésű vegyületek	Hármas kötésű vegyületek
1	Ammoniás ezüstnitrát	—	+
2	Ammoniás cuprooldat	—	+
3	Halogének	+	+
4	Nessler-féle kémszer	—	+
5	Nitrosylchlorid	+	+
6	Ózon	+	+
7	Permangánsavas kálium	+	+

Jelmagyarázat: + jel az elemzésre alkalmazott reakciót jelöli. A — jel a reakció kimaradását, úgyszintén az oly reakciót is jelöli, amely elemzésre alkalmatlan.

A szerves vegyület-elegyek elemzése.

Az előzőekben azokat a reakciókat ismertettem, amelyek a szerves vegyületek egy-egy csoportját jellemzik. Ezek a reakciók az esetek túlnyomó részében könnyű szerrel csak akkor érzékelhetők, ha a vegyületek egymástól elkülönülten magukban állanak. A gyakorlati életben ily

esetek azonban vajmi ritkán fordulnak elő. A legtöbbször a különböző vegyületek egymás társaságában elegyeket alkotnak. Sok időfecsérlésbe kerülne s még több tévedésre adna okot, ha ily esetekben valamely vegyületre rendszer nélkül taláломra végeznénk kémlelést, mert ilyenkor gyakran megtörténik, hogy az egyes anyagokat az elegyben jelenlevő vegyületek elfedik, esetleg a felismerésükre szolgáló reakciókat olyképpen módosítják, hogy a belőlük levont következtetések helytállóak nem lesznek. Éppen ez okból a szerves anyagelegyeknél is éppen úgy, miként a szervesetleneknél, a rendszeres kémlelés lehetővé tételére az egyes tagok felismerését megelőzőleg, rendszeres különválasztást kell végezni.

A különválasztás elve itt is ugyanaz, miként a szervesetlen anyagoknál, nevezetesen oly származékokat előállítani, a melyeknek oldékonysága a közös oldószerrel szemben tetemesen különbözik. Itt is tehát vagy úgy járhatunk el, hogy az egyes jelenlevő alkatrészeket következetesen oly származékokká alakítjuk át, a melyeknek oldékonysága a közös oldószerben csökken s ezáltal kiválanak — *csapadékokat adnak* — vagy pedig oly származékokká alakítjuk át, a melyek a közös oldószerrel nem elegyedő folyadékban az egyéb jelenlevő alkatrészekkel ellentétben jól oldódnak s ekként kivonhatók. A G o o c h-tégely, nevezetesen a platinás azbeszttel bélelt, s a választó tölcser azok a segédeszközök, a melyeket a különválasztásoknál a leggyakrabban alkalmazunk.

A különválasztás módszere más, ha az anyagelegy szerves oldószerekben, nevezetesen chloroformban, éterben, benzinben, avagy benzolban van oldva s más, ha víz az oldószer. Mert míg az első esetben (mint milyen a vizsgálatok zöme) a szerves oldószerrel készült oldatot oly anyagokkal kell elegyíteni, a melyek az egyes jelenlevő alkatrészekkel egymásután vízben oldódó, avagy abból csapadékként leváló vegyületeket létesítenek, addig akkor, a mikor a szerves elegy vízben oldott, a szervesetlen testek elemzéséhez használatos azt az eljárást fogjuk alkalmazni, a mely szerint egymásután vízben oldhatatlan származékok létesülnek.

Szén-, hidrogén- és oxigéntartalmú vegyületek különválasztása.

E csoport vegyületei közül alkálifémsóik alakjában lúggal a carbon-savak és a phenolok a legkönnyebben leválaszthatók.

Más vegyületek is leválaszthatók hasonló tökéletességgel, ha e célra oly kettős atómkomplexusokkal bíró vegyületeket alkalmazunk, a melyeknek egyik atómcsoportja a leválasztandó anyaggal kondenzáció útján egyesül, a másik meg a vízben való oldékonyságot (sav, vagy báziscsoport) idézi elő.

A mondottakat legjobban a következő példa világítja meg: Az aldehidek és ketonok, miként az előzőkből ismeretes, a szerves anyagok tekintélyes csoportjával kristályos csapadékot létesítenek. E csapadékok azonban a szerves oldószerekben korántsem teljesen oldhatatlanok, (miként pl. a CuS vagy BaSO_4), miáltal szűrőssel az elegy többi alkotórészeitől tökéletesen el sem választhatók.

P.-phenylhydrazinsulfosavval, naphtionsavval, sulfanylsavval azonban előállíthatók oly kondenzációs termékek, a melyek az aldehidek (ketonok) egyéb kondenzációs termékeivel ellentétben, lúgos vízben jól oldódnak, míg a szerves oldószerekben oldhatatlanok s így lúgos vízzel azokból teljesen kivonhatók, miáltal az elegy egyéb szerves alkotórészeitől teljesen elkülöníthetők. De nemcsak savi jellemű, hanem bázisjellemű másodcsoporttal, pl. a semioxamaziddal, avagy valamely aromás aminophenylhydrazinnel (pl. dimethylaminophenylhydrazinnel) is hasonlóan dolgozhatunk. Pusztán a lúgos oldat helyett savas oldattal végezzük az átalakítást. Egy másik előnye is van az ily kémszerekkel való munkálkodásnak, nevezetesen az, hogy ha a vizes oldatokból a kondenzációs termékeket el akarjuk távolítani, akkor nehéz fémek sóival (pl. ezüstnitráttal, higanychloriddal, meg nehéz fémek hydrogénsavaival, pl. ferrocyanhydrogénsavval, platinachloridhydrogénsavval stb.) ezt is könnyű szerrel megtehetjük.

Hasonlóképpen vagyunk az alkoholokkal is. A phtalsavanhydrid mellett, a melylyel való bánásmódot a 72. számú oldalon ismertettem, egyéb kémszereink is vannak, nevezetesen a dimethylaminobenzoylchloridok, a salicylsavchlorid stb., a melyekkel éppen ily célszerűen lehet a lúgos, vagy savas vízzel a kondenzációs termékeket kioldani.

Ezek előrebocsátása után áttérhetünk a különválasztás módszerének ismertetésére.

I. A szerves anyagelegy éterben, benzinben, benzolban, chloroformban oldódik. Ez esetben a különválasztandó szerves anyagelegyből, legyen az szilárd, avagy folyékony, tölcséren át 10—15 g.-ot (esetleg többet) éterrel, (benzinnel, benzollal stb.) 100—500 cm^3 űrtartalmú erősfalú üvegbe mosunk, ezt becsiszolt dugóval elzárjuk, aztán rázógépbbe helyezzük, a melyben a szükséghez képest, 2—24 óra hosszat (esetleg még tovább is) hagyjuk. Azután megsűrjük. A szüredéket választó tölcsérbe töltjük, majd megkezdjük az egyes alkotórészek kioldását. Munkálatunkat szódaoldattal kezdjük. Ebből mintegy 10%-os oldatot készítünk s rázás közben ezzel oldjuk ki. E célból a választó tölcsérben levő oldathoz 30—50 cm^3 szódaoldatot öntünk. A választó tölcsért jól összerázzuk, ha a folyadékrétegek elkülönültek, akkor a szódaréteget lebocsátjuk. Ezt a műveletet még kétszer megismételjük. A szódaoldatokat ezután egyesítjük. Ebben vannak a *carbonsavak*, *oxycarbonsavak*, *keton* és *aldehidsavak*. (1. csoport.)

II. A szerves anyagok elegyét ezek után ismételten (legalább háromszor) lúggal (10% káli- vagy nátronlúg) oldjuk ki, miáltal a phenolokat távolítjuk el. (2-ik csoport.)

III. a) Ezek megtörténtével az anyagelegyet tömény vizes biszulfitolddal elegyítjük (lásd bővebben a 88. számú oldalon), hogy az *aldehidek és ketonok leváljanak*. (3-ik csoport.)

b) Lehet a biszulfitolddat helyett egyébként p.-phenylhydrazinsulfosavval, naphtionsavval, sulfanylsavval való kondenzációs termékeket is előállítani,¹ s ezeket lúggal kioldani. (3-ik csoport.)

IV. A következő feladat az alkoholok elkülönítése. E célból különbözőképpen járhatunk el. a) Az egyik mód az, hogy az anyagelegyet fémes nátriummal alkoholátokká változtatjuk. A jelenlevő egyéb anyagokat pedig vákuumban végzett desztillálással távolítjuk el. (4-ik csoport.)

b) Lehet a különválasztást akként is végezni, hogy lúgokkal, vagy savakkal kioldható származékokat állítunk elő. Ilyenek többek közt a phtalsavanhydrid kondenzációs termékei is, a melyekről bővebben a 72. számú oldalakon van szó. (4-ik csoport.)

c) Egyéb származékok közül főként a p.-dimethylamibenzoylchlorid, a salicylsavchlorid jöhet még szóba, mint oly kémszerek, a melyekkel savban, illetőleg lúgban jól oldódó származékokat állíthatunk elő. Az ezekkel való munkálkodás a benzoylchloridnál ismertettekkel egyezik meg. (4-ik csoport.)

V. Ezek után az oldatot $N/1$ kálilúggal főzzük, az összetett éterek, savanhydridek, laktonok elkülönítése végett. Az ekkor keletkező savak, oxysavak stb. sóik alakjában a lúgos oldatban találhatók fel s abból könnyű szerrel kiválaszthatók. (5-ik csoport.)

VI. A visszamaradó éterek és methylenoxidok különválasztása céljából az anyagelegyet phosphorpentachlorid hatásának tesszük ki (lásd bővebben a 125. számú oldalon), mikor is a methylenoxidok, a vízzel, vagy lúggal glycollokká változtatható dichloridokká alakulnak (8. alcsoport), míg az éterek változatlanok maradnak. (6-ik csoport.)

Oly kivételes esetekben, a mikor az elővizsgálat arról győz meg, hogy peroxidok s ozonidek is vannak jelen, ezeket vízzel főzve kell elroncsolni, mikor is az ozonidek aldehidekké, ketonokká, a peroxidok meg oxidokká alakulnak át. (7-ik csoport.)

Az egyes csoportok további különválasztása a 191—200. oldalakon található táblázatok alapján az előzőekben ismertetett reakciók segítségével történik.

2. Ha a szerves elegy vízben volna oldva, akkor a különválasztás módszere némiképpen megváltozik. Az első és második csoport (carbonsavak,

¹ Ezek előállítása teljesen azonos a 88. számú oldalon a phenylhydrazinnál tárgyaltakkal.

oxycarbonsavak, ketonsavak, phenolok) eltávolítása céljából ilyenkor a vizes oldatot egy-két csepp indikátorral (pl. phenolphthalein) elegyítjük, majd addig folytatunk bele norm. nátrium- vagy káliumhydroxidot, míg az oldat színét meg nem változtatja. Ennek bekövetkeztével az oldatot valamely *nehéz fém sójával*, például *ólomnitráttal*, *ezüstnitráttal*, *rézszulfáttal*, avagy *mercurichloriddal* elegyítjük, hogy a carbonsavak (oxy- és ketoncarbonsavak) és a phenolok leváljanak. Oly kivételes esetekben, a mikor e fém sók egyikével sem állana elő csapadék, az oldatot vacuumban ledesztilláljuk, mikor is a szerves savak fémsói és a phenolok fémsói visszamaradnak, míg az elegy egyéb alkotórészei átdesztillálnak. Fémsóikból az első és második csoport tagjai éterrel való előzetes rétegezés után sósavval (esetleg hydrogénsulfiddal) felszabadíthatók, s további különválasztásuk a 191. és 192. oldalakon lévő táblák alapján történhet. A vizes oldatban levő egyéb alkotórészek közül első sorban az *aldehideket* és a *ketonokat* fogjuk leválasztani *phenylhydrazinnal*, avagy valamely *más hydrazinnal*. Az *alkoholok* eltávolítása céljából az oldatot lúgossá tesszük (mintegy 10%-ra), majd *benzoylchloriddal* rázzuk össze. A keletkezett összetett étereket benzollal, vagy valamely más szerves oldószerrel rázva, távolítjuk el.

Az oldatban maradt *összetett éterek*, *savanhydridek* s *laktonok* elkülönítése végett az oldatot lúgossá téve, felfőzzük s az így keletkezett *carbon-savakat*, *oxycarbonsavakat* és *alkoholokat* a fentebb már ismertetett módon különítjük el. *Egyszerű éterek*, *methylénoxidok* vízben úgyszólván kivétel nélkül oldhatatlanok lévén, vizes oldatok alkotórészeiként alig fordulnak elő. Ha mindazonáltal jelenlétükről gyanú merülne fel, az oldatot az előzőekben tárgyalt eljárás után gáznemű *hydrogénjódidsavval* telítjük s felfőzzük; ilykép jódszármazékokká alakulnak s az oldatból eltávolíthatók, míg különválasztásuk elfőzés útján előállott hydroxylszármazékaik útján történhet.

Peroxidok s *ozonidek* vízzel elbomolván, vizes oldatok elegyrészei, nem lehetnek. Bomlási termékeik elkülönítéséről pedig már fentebb volt szó.

Az anyagelegy benzolos (chloroformos vagy éteres) oldata.

I. Nátriumcarbonat (10%-os) oldattal összerázással kioldva.

Na₂CO₃ oldatba jutnak:

1. carbonsavak
2. oxycarbonsavak
3. aldehyd és ketonsavak.

(1-ső csoport.)

Benzolos oldatban visszamaradnak:

4. phenolok
5. aldehidek és ketonok (czukrok)
6. alkoholok
7. savanhydridek
8. laktonok
9. összetett éterek
10. éterek
11. methylenoxidok.

II. Nátriumhydroxidoldattal ($10^0/0$ -os) összerázva:

NaOH oldatba jutnak:

12. phenolok.

2-dik csoport.

Benzolosoldatban

visszamaradnak:

13. aldehidek és ketonok

14. alkoholok

15. savanhydridek

16. laktonok

17. összetett éterek

18. éterek

19. methylenoxidok.

III. a) Nátriumhydroszulfitoldattal (tömény) összerázva.

NaHSO₃ oldatba jutnak, vagy csapadékként leválnak:

20. aldehidek és ketonok (cukrok) (3-ik a) csoport.)

Benzolosoldatban visszamaradnak:

21. alkoholok
22. savanhydridek
23. laktonok
24. összetett éterek
25. éterek
26. methylenoxidok.

III. b) Phenylhydrazin (jégezetes) oldattal

(esetleg semicarbazid vagy semioxamazid oldattal) elegyítve.

Csapadékként leválnak:

20. aldehidek és ketonok (cukrok)
21. savanhydridek
22. laktonok
23. összetett éterek. (3-ik b) csoport.)

Oldatban visszamaradnak:

24. alkoholok
25. éterek
26. methylenoxidok.

IV. a) Fémess nátrium hatására:

Csapadékot létesítenek: alkoholok (mint alkoholát). (4-ik a) csoport.)

Változatlanok:

összetett éterek
laktonok
savanhydridek
éterek

IV. b) Esetleg phtalsavanhydriddel, majd utána lúggal, vagy szódoldattal elegyítve:

Feloldódnak:

alkoholok (mint savanyu összetett phtalsavéterek.

(4-ik b) csoport.)

Változatlanul visszamaradnak:

összetett éterek
laktonok
savanhydridek
éterek.

IV. c) Esetleg P. dimethylamino-benzoylchlorid hatására:

Csapadékként leválnak, vagy savanyú oldószerben oldódnak:

alkoholok (mint összetett éterek).

(4-ik c) csoport.)

Anyáoldatban változatlanul visszamaradnak:

savanhydridek
laktonok
összetett éterek
éterek.

Lúggal ($N/1$) főzve:

Feloldódnak: (elszappanosodnak) összetett éterek (mint savsók + alkoholok) laktonok (mint oxycarbonsavsók) savanhydridek (mint savsók).

(5-ik csoport.)

Változatlanok:

éterek
methylenoxidok.

Phosphorpentachloriddal chlórozva, majd lúggal elszappanosítva:

Glykolokká alakulnak:

methylen oxidok (6-ik csoport.)

Változatlanok: éterek

(7-ik csoport.)

Az első csoport különválasztása.

1. A szóda vonadék éterrel rétegezve, *sósavval* túltelítve.

Az éteres rétegben feloldódnak:

1. a carbonsavak
2. az oxycarbonsavak
3. az aldehyd- és ketoncarbonsavak.

2. Éteres oldat tömény *nátriumbiszulfít* oldatával összerázva.

Csapadékként le-
válnak, vagy vizes
oldatba jutnak:
az aldehyd- és keton-
carbonsavak.

Éteres oldatban visszamaradnak:
a carbonsavak és az oxycarbonsavak.

a) *Phenylisocyanattal, benzoylchloriddal stb.*
elegyítve:

Csapadékként le-
válnak:
oxycarbonsavak

Oldatban vissza-
maradnak:
carbonsavak

vagy

b) *Éterifikálva* (sósavas methyl- vagy aethyl-
alkohollal) majd utána *p. dimethylaminoben-*
zoylchlorid hatásának alávetve:

Csapadékként le-
válnak, vagy sa-
vanyú oldatba
jutnak:

Oxycarbonsavak (mint
összetett éterek).

Éteres rétegben
visszamaradnak:
a carbonsavak éterei.

A második csoport különválasztása.

A lúgos vonadék étterrel rétegezve, sósavval túltelítve. **Éteres rétegbe jutnak:** Az összes phenolok. Éteres réteg **antimon-trifluorid**-oldattal összerázva.

Csapadékként leválnak: orthodioxyszármazékok.	Éteres rétegben visszamaradnak: egyvegyértékű, kétvegyértékű m. és p. származékok és a háromvegyértékű phenolok.
---	--

Éteres oldat **antimontrichloriddal** összerázva.

Csapadékként leválnak: metadioxyszármazékok.	Visszamaradnak: egyvegyértékű, kétvegyértékű p. származékok és a háromvegyértékű phenolok.
--	--

Éteres oldat **hydroxylaminchlorhydráttal** összerázva.

Csapadékként leválnak: p. d'oxyphenolok és oxyhydrochinonok.	Oldatban maradnak: egyvegyértékű phenolok, valamint a pyrogallol és phloroglucinszármazékok.
--	--

Ólomacetát (tömény) vizes oldatával összerázva.

Csapadékként leválnak: pyrogallolszármazékok.	Oldatban maradnak: egyvegyértékű phenolok és a phloroglucinszármazékok.
---	---

Sósavval itatott **fenyőforgács:**

Megszinezik: phloroglucinszármazékok.	Változatlanok: egyvegyértékű phenolok.
---------------------------------------	--

A harmadik csoport különválasztása.

Bisulfites vonadék, avagy csapadék éterrel (benzollal stb.) rétegezve, majd sósavval elfőzve.

Éteres rétegbe jutnak:

1. Aldehydek.
2. Ketonok.

Utána resorcinszénsav-hydraziddal elegyítve.

Csapadékként leválnak:
aldehidek.

Változatlanok:
ketonok.

A negyedik csoport különválasztása.

Alkoholátok száraz sósavgázzal telítve, a kivált alkoholok baryumoxiddal elegyítve.

Csapadékként
leválnak:
az első és másodrendűek.

Változatlanok:
a harmadrendűek.

a) V. Meyer kémszerével elegyítve.

megvörö-
södnek:
elsőrendűek.

megkül-
nek:
másodrendűek.

b) Oxidáló anyagok hatására.

aldehidekké
alakulnak:
elsőrendűek.

ketonokká
változnak:
másodrendűek.

Az ötödik csoport elválasztása.

Éteres réteg besűrítése után $N/1$ lúggal elszappanosítva.

Oldatba (lúgos) jutnak:

savanhydridek, (mint savsók),
laktonok (mint oxycarbonsavsók),
összetett éterek (mint savsók + alkohol).

(Ezek különválasztását lásd feljebb.)

A szén-, hidrogén- és oxigéntartalmú

Kálium- vagy nátriumhydroxiddal közöm-

Csapadékként
leválnak:

1. Carbonsavak (mint sók)
2. Oxycarbonsavak (mint sók)
3. Aldehyd- vagy keton-carbonsavak (mint sók)

*A csapadék vízben szétoszlatva, sósavval elbontva,
nátriumbisulfittal (phenylhydrazinnal stb.) elegyítve.*

Csapadékként le-
válnak:

a) aldehyd- és keton-
carbonsavak

Változatlanok:

Oxycarbonsavak
Carbonsavak

Benzoylchloriddal stb. elegyítve.

Csapadékként le-
válnak:

b) oxycarbonsavak (mint
összetett benzoyléterek)

Változatlanok:

c) carbonsavak

szerves anyagelegy vízben oldva.

bősitve, nehézfémek sóival p. o. ezüstnitráttal, mercurichloriddal stb. elegyítve.

Oldatban ma-
radnak:

4. Aldehydekek, ke-
tonok
5. Alkoholok
6. Összetett éterek
7. Laktonok
8. Savanhydridek
9. Egyszerű éterek
10. Methylenoxidok

*Vizes oldat bisulfittal, phenylhydra-
zinnal stb. elegyítve.*

Csapadékként
leválnak:

11. Aldehydekek és
12. Ketonok

Oldatban ma-
radnak:

13. Alkoholok
14. Összetett éterek
15. Laktonok
16. Savanhydridek
17. Egyszerű éterek
18. Methylenoxidok

Vizes oldat benzoylchloriddal stb. elegyítve:

Csapadékként,
vagy vízben old-
hatatlan olaj-
ként válnak le:

19. Alkoholok (mint
benzoyl stb. ösz-
szetett éterek)

Vizes oldat-
ban maradnak:

20. Összetett éterek
21. Laktonok
22. Savanhydridek
23. Egyszerű éterek
24. Methylenoxidok

Vizes oldat lúggal főzve:

Elszappano-
sodnak:

25. Összetett éterek
(mint savsók +
alkohol)
26. Laktonok (mint
oxysavsók)
27. Savanhydridek
(mint savsók)

Változatla-
nok:

28. Methylenoxidok
29. Egyszerű éterek

*Vizes oldat jódhidrogénsavval telítve,
forralva, azután elszappanosítva:*

Egyvegyértékű
alkoholokká
alakulnak:

30. Egyszerű éterek

Glykolokká
változnak:

31. Methylenoxidok

Szén-, hidrogén- és nitrogéntartalmú vegyületek különválasztása.

Az e csoportba tartozó vegyületek között a diazovegyületek s az isonitrilek molekulakomplexusaik csekély állékonytsága okozta nagy reakció képességük folytán csak oly elegyekben fordulhatnak elő, a melyeknek alkotórészeivel nem egyesülnek. Ez alapon az *isonitrilek* nem fordulhatnak elő oly elegykomplexusokban, a melyekben *első-* vagy *másodrendű aminok*, *diazovegyületek*, *hydrazinok*, avagy *hydrazovegyületek* vannak, mert ezekre, miként az előzőkből ismeretes, megfelelő származékok létesülése közben azonnal hatnak.

A *diazovegyületek* is hasonlatosak, a mennyiben az *aminokkal*, az *isonitrilekkel* s a *hydrazinokkal* egyesülnek.

Ha tehát a különválasztás alkalmával arról győződnenk meg, hogy e vegyületcsoportok valamelyike jelen van, akkor a különválasztás módszere egyszerűsödik; mert a már tárgyalt vegyületcsoportokra nem kell tekintettel lennünk.

A 198—199. számú oldalon levő táblából látottak alapján a különválasztás a következőkép alakul: A különválasztandó elegyet mintegy 5—10-szeres mennyiségű hideg *vízzel* elegyítjük, azután rövid ideig (10—15 percig) állani hagyjuk, hogy az átalakulásra leghajlandóbb *aliphás diazovegyületek alkoholokká* alakuljanak. (L. 142. l.) Azután óvatosan felforraljuk, hogy *aromások phenolokká* (l. 145. l.) alakuljanak át.

Ha az elegyben *isocyanátok* vannak, a felforralt elegyet kevés *kénsavval* elegyítjük (l. 169. l.) s így főzzük tovább, hogy az *isocyanátok hangyasavra* s *elsőrendű aminra* alakuljanak. (Ezen alkotórészeket egyébként glicerinnel is leválaszthatjuk a 73—74. sz. lapokon tárgyaltak szerint.)

Az e táblázatban levő egyéb vegyületek chemiai jellemük alapján választathatók szét. Ezek a vegyületek ugyanis bázisos (*aminok*, *hydrazinok*, *hydrazovegyületek*) és közömbös (*nitrilek*, *azovegyületek*; ez utóbbiak egyébként savanyú és lúgos kémhatásuak is lehetnek) vegyhatásuak. A különválasztás módját tehát ezek a sajátságok szabják meg. Az anyagelegyet e célból benzolban (éterben stb.) feloldjuk, majd 10%-os sósavval, avagy *kénsavval* jól összerázzuk. A kioldott anyagelegyet nátriumacetáttal túltelítjük s *benzaldehyddel* elegyítjük, mire a *hydrazinok* levállanak. A szüredékben levő anyagelegyet most *benzolsulfochloriddal* elegyítjük. Ennek hatására az első és másodrendű *aminok*, úgyszintén a *hydrazovegyületek* megfelelő származékokat létesítenek. E származékok közül az elsőrendűeké lúgos vízben oldódnak, a másodrendűeké lúgos vízben oldhatatlanok, így hát egymástól könnyűszerrel elkülöníthetők. A *harmadrendűekre* s a *negyedrendűekre* a *benzolsulfochlorid* nem hat, s ekként az oldatban az előzők leválasztása után visszamaradnak. (L. a 140. sz. oldalt.)

A *harmadrendűeknek* a *negyedrendűektől* való különválasztása azon alapszik, hogy a *harmadrendűeket sóikból lúggal felszabadíthatjuk* s azután *vizgőzáramban ledestillálhatjuk*. A *negyedrendűek ellenben sóikból lúggal nem szabadíthatók fel*, következésképp le sem desztillálhatók s így a desztilláló lombikban visszamaradnak.

A másodrendű aminoknak a hidrazovegyületektől való különválasztására nincsenek kémiai módszerek. Jelenlétükről a 151—155. sz. oldalakon levő reakciók segítségével szerezhethünk tudomást s a különválasztást fizikai módszerekkel kísérhetjük meg.

A közömbös vegyhatású anyagok, nevezetesen az azóvegyületek és a nitrilek különválasztása céljából első sorban arról győződünk meg, hogy vajjon az azóvegyületek nem savi hatásuak-e; ha igen, akkor 10⁰/o-os lúggal távolíthatók el.

Ha e vegyületcsoport is közömbös vegyhatású, akkor az oldószer eltávolítása után 10⁰/o-os kénsavban finoman elosztjuk, majd fölös cinkporral elegyítjük. Az ekkor fejlődő *hidrogén az azóvegyületeket elsőrendű aminovegyületté redukálja* (l. a 146—147. sz. lap) s eként a nitrilektől elkülöníthető.

Szén-, hidrogén-, nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületek különválasztása.

Az e csoportba tartozó vegyületek legtöbbször csak vízben oldódnak (fehérjék s aminosavak csakis vízben, a többiek vízben szerves oldószerekben egyaránt oldódhatnak), miért is különválasztásukat rendszerint vizes oldatban végezzük.

A csoport tagjai közül a fehérjék különleges helyzetet foglalnak el, a mennyiben ezeknek a különválasztása kolloid természetük alapján nem kémiai, hanem fizikai módszerekkel, nevezetesen dialízissel, avagy megolvasztással történhet.

A fehérjék leválasztásával az oldatot a szokott módon lúgos oldatban benzoylchloriddal alakítjuk át. Az aminosavak és az izónitrozóvegyületek ilykép benzoylszármazékokká alakulnak át. Ezek közül az izónitrozóvegyületek benzoylszármazékai már a lúgos oldószerben oldhatatlanok (II-ik alcsoport) s mint kristályos csapadékok szűrőssel leválaszthatók. Az oldat megsavanyítása után az aminosavak benzoylszármazékai is leválanak. (III-ik alcsoport.)

A második alcsoportot egyébként phosphorwolframsavval, illetőleg phosphormolybdénsavval is leválaszthatjuk (II-ik alcsoport); míg az izónitrozóvegyületeket phenylisocyanáttal, esetleg phenylhidrazinnal (ha redukálható anyagok nincsenek jelen) is elkülöníthetjük (III-ik alcsoport). A nitró- és a nitrozóvegyületeket hydroxylaminnal választhatjuk el. Ennek hatására a nitrozóvegyületek izódiazóvegyületekké (nitrozóvegyületek oximjei) alakulnak (kivétel a 160. sz. oldalon), (IV-ik alcsoport) s leválaszthatók, míg a nitróvegyületek visszamaradnak (V-ik alcsoport.)

Szén-, hidrogén- és nitrogéntartalmú

I. Az anyagelegy

Megválnak:

1. Aliphás diazóvegyületek (alkoholok)
2. Aromás diazóvegyületek (phenolok)
3. Isocyanatok (hangyasav + elsőrendű amin).

Nátriumacetáttal túltelítve:

Változatlanok;
a szüredékben fellelhetők:

15. Aminok
16. Hydrazóvegyületek

A szüredék benzolsulfochloriddal elegyítve.

Lúgos oldatból
csapadékként
leválnak:

17. Másodrendű aminok
18. Hydrazonok

Megsavanyított
oldatból leválnak:

19. Elsőrendű aminok

Változatlanul jutnak a szüredékbe:

20. Harmadrendű aminok
21. Negyedrendű aminok

Lúggal túltelítve s utána ledesztillálva.

A párlatban fellelhetők: Visszamaradnak:

22. Harmadrendű aminok
23. Negyedrendű aminok

vegyületek különválasztása.

vízzel elfőzve.

Nem változnak meg:

4. Aminok
5. Nitrilek
6. Azóvegyületek
7. Hydrazinok
8. Hydrazóvegyületek

*Éteres (benzolos stb.) oldat 10⁰/o-os sósavval
összerázva.*

Sósavas oldatba
jutnak:

9. Aminok
10. Hydrazinok
11. Hydrazovegyületek

Éteres oldatban
visszamaradnak:

12. Nitrilek
13. Azóvegyületek

Éteres oldat 10⁰/o-os lúggal összerázva.

Esetleg kivon-
hatók:

Azóvegyületek (savi jelle-
műek)

Visszamaradnak:
Nitrilek

*benzaldehyddel elegyítve. Éteres oldat besűrítve, 10 /o-os kénsavval és
zinkkel elegyítve.*

Csapadékot léte-
sítenek:

14. Hydrazinok

Redukálódva ami-
nokra bomlanak:

24. Azóvegyületek

Változatlanok:

25. Nitrilek

Szén-, hidrogén-, nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületek külön választása.

Vizes oldat dializálva.

Átdializálnak:	A dializátorban maradnak:
1. Nitróvegyületek	5. Fehérjék
2. Nitrozóvegyületek	
3. Izónitrozóvegyületek	
4. Aminósavak	

*Kénsavval megsavanyítva, phosphorwolfrám-
savval elegyítve.*

A szüredékben van- nak:	Csapadékot létesí- tenek:
7. Nitróvegyületek	6. Aminósavak
8. Nitrozóvegyületek	
9. Izónitrozóvegyületek	

*Phenylisocyanáttal, vagy benzoylchloriddal
elegyítve.*

Szüredékben vannak:	Csapadékot létesí- tenek:
11. Nitróvegyületek	
12. Nitrozóvegyületek	10. Izónitrozóvegyületek

Hydroxylaminnal elegyítve.

Változatlanok:	Csapadékot léte- sítenek:
13. Nitróvegyületek	
	14. Nitrozóvegyületek

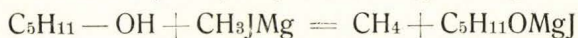
A szénvegyületek mennyiségi meghatározása.

I. Az alkoholok mennyiségi meghatározása.

1. Meghatározás alkylmagnézium-vegyületekkel.

(Zerewitinoff módszere.)

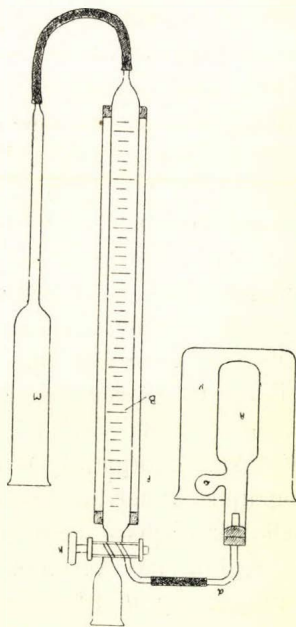
E módszernek az az alapja, hogy valamely alkohol magnesium-methyljodid hatására a hydroxylcsoportnak megfelelőleg a



egyenlet szerint, egy-egy molekula metán fejlődik, mely czélszerű mérőedényben összegyűjtve, megmérhető mennyiségéből az alkohol mennyisége megállapítható.

E reakcióhoz oldószerként általánosságban az aethylétert használhatjuk. Mennyiségi meghatározásoknál azonban ez nem használható, mert gőzfeszültsége már gyenge hőmérsékletingadozás közben is jelentékenyen változik, a mi a meghatározás pontosságát csökkenti. E miatt czélszerűbb oldószerül a magas forráspontú *amyléter*, melynek közönséges hőmérsékleten elenyésző a gőzfeszültsége. Hasonlóan sikeresen alkalmazható a *pyridin* is.

Orgánikus magnesiumjodidvegyület előállításához használjunk 100 g. egészen száraz, nátrium felett desztillált, amylétert, 9.6 g. magnéziumot és 35.5 g. száraz methyljodidot s tegyünk bele néhány darab jódkristályt. A reakció önként beáll; ha esetleg mindjárt nem következnek be, akkor melegítsük gyengén a keveréket. A reakció befejeztével hevítsük még 1—2 órán át erősen forró vízfürdőn a visszacsepegő hűtővel felszerelt lombikban a keveréket, ez idő vége felé rövid ideig csökkentsük



47. rajz.

a hőmérsékletet; így a változatlan metyljodid eltávozik. A keletkezett alkylmagnesium-vegyület jól bedugaszolt s paraffinnal leöntött palaczkban hosszabb ideig (3—4 héten át) változás nélkül megőrizhető.

A meghatározás maga a 47. rajzon feltüntetett készülékben végezhető. Ez a készülék két főrészből áll: Egy A edényből, mely a CH^3MgI és a vizsgálandó anyag reakciójának helye, s egy Lunge-féle nitrométerhez hasonló másik részből, mely az elillanó gáz mérésére való. Az eredmény megbízhatósága érdekében rendkívül fontos, hogy a készülék és a kémszerek teljesen szárazak legyenek.

Az edényt erősítsük meg függőleges helyzetben egy állvány szorítójában s alkalmas tölcseren át öntsük belé a vizsgálandó anyagot, melynek súlya kb. 0.20—0.30 g. lehet. Ugyanezzel a tölcserrel öntsük belé az oldószerből (amyléther, pyridin) mintegy 15 cm^3 -nyit, s egyúttal ugyanezzel a folyadékkal öblítsük be A edénybe a tölcserre tapadt előbbi anyagot is. Ha oldószerül pyridint használunk, akkor a beöntést a lehető leggyorsabban kell végeznünk, különben a levegőből nedvességet nyel el. Ha a tölcserét elvettük A edény nyílásától, dugjuk azt be dugóval s óvatos rázogatóssal oldjuk fel az anyagot; majd az egész edényt állítsuk ferde helyzetbe, de úgy, hogy az oldat C gömbbe ne hatolhasson be. Ezután vegyünk egy másik alkalmas hajlított tölcserét s ezzel a C gömbbe öntsünk körülbelül öt cm^3 alkylmagnesiumvegyületet. Ha ez megtörtént, a régi dugó helyett A edényt olyan kaucsuk-dugóval zárjuk el, mely egy üvegcső, s gummi-tömlő segítségével az A edényt a mérőkészülékkel összeköti. A edényben a hőmérsékletet szabályozhatjuk, ha olyan vízfürdőbe teszszük, melyben ugyanolyan hőmérséklet uralkodik, mint a vízzel megtöltött F hüvelyben. Tíz perczen belül a hőmérséklet nem fog változni, ezen idő folyamán azonban a nyomás A edényben közönségesen csökken, mert az alkylmagnesiumvegyület némi oxigént nyel el. Hogy a készülékbe a légköri nyomás megint létrejöjjön, a kétfuratú K csapot egyszerűen kirántjuk egy pillanatra, s hirtelen újra a helyére teszszük. Majd a K csap segítségével a B csövet összekötjük a külső levegővel, s a higánynyal telt M tölcserét addig emeljük, míg a levegő B-ből egészen kiszorul; ekkor a csapot 90 fokkal elforgatjuk, M tölcserét leeresztjük s egy állványszorítón meg rögzítjük. Mihelyt a készülék ebbe a helyzetébe kerül, minden késedelem nélkül keverjük a metylmagnesiumjodidot a vizsgálandó anyag oldatához. E végből bal kezünkkel meg fogjuk az A edényt, s ferdén tartva öntjük ki C gömbből az alkylmagnéziumvegyületet az A edénybe: egyúttal jobb kezünkkel úgy forgatjuk el a K csapot, hogy A edény B-vel kapcsolatban legyen. Ha most A edényt hevesen megrázzuk, akkor élénk gázfejlődés áll be, minek következtében B csőben a higany sebesen lefelé indul. Mihelyt a higany esése csökkenni kezd és a gáztérfogat

megszűnik növekedni, A edényt visszahelyezzük a vízfürdőbe, hogy az eredeti hőmérsékletet fölvegye, mihez 5—7 percz elegendő. Közben a hőmérséklet leszáll minek térfogatösszehuzódás a következménye. Ha oldószerként pyridint használunk, akkor ezt az összehuzódást gondosan kell követnünk, hogy mihelyt megszűnik, a térfogatot nyomban leolvas-hassuk, mert ezután a térfogat, bár lassan, de folytonosan nagyob-bodik. Ennélfogva a gáztérfogatnak mindig a *minimumát* kell följegyezni, s a további számításoknál ezt kell tekintetbe venni. Ha amyléther használunk, akkor térfogatnövekedés nem következik be és a gáztérfogat nem változik meg többé, mihelyt a hőmérséklet egyszer már állandó lett. A térfogattal egyidejűleg le kell olvasni a gáz hőmérsékletét is, meg a barométer állását is. Ha pyridint használtunk, akkor a barométer adatából le kell vonnunk 16 mm.-t, mi a pyridin gőz-feszültsége 18 C°-on. A leolvasott gáztérfogatot azután 0°-ra és 760 mm. nyomásra kell redukálnunk.

Az alkohol mennyiségét a következő képlet szerint számítjuk ki:

$$x = \frac{0.000719 \cdot V \cdot M_x \cdot 100}{16 S} = 0.0045 \frac{V}{S} M_x,$$

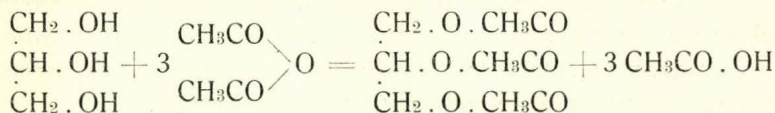
a hol 0.000719 egy cm³ methan súlya 0°-on és 760 mm. alatt; 16 a methán molekula súlya; M_x az alkohol molekula súlya; V az elkülönülő methan térfogata köbczentiméterben 0° és 760 mm.-re re-dukálva; S a vizsgálandó anyag súlya grammban.

Ha a meghatározást valami közömbös gázkörben akarjuk elvégezni, a mire csak nagy ritkán lehetünk kényszerítve, akkor az A edényt oldalt alul a fenekéhez, közel csővel látjuk el, a melyen át azután száraz gázzal gondosan megtöltjük. Methánt ilyenkor inkább használ-hatunk, mint nitrogént, mert a nitrogén teljesen tisztán, minden nitro-génoxidtartalom nélkül, aránylag nehezen állítható elő.

2. Az acetylezés módszere.

Miként a 70. számú oldalról ismeretes, az alkoholok eczetsavanhydrid-del, acetylchloriddal stb. összetett acetyléterekké alakíthatók át. Ez a reakció nem pusztán minőségi felismerésre, hanem a reakció alkalmas módosításával mennyileges meghatározásokra is felhasználható. A mód-szer ismertetésekképpen álljon itt a glycerin s az isobutylalcohol mennyi-ségi meghatározása.

A glycerin eczetsavanhydriddel főzve, egész mennyiségében triacetinné alakul át.



Ha a reakció lefolyásával a reakciós termékeket vízben oldjuk, majd a keletkezett ecetsavat lúggal közömbösítjük, az oldatban levő triacetin mennyiségét nátriumhydroxiddal való elszappanosítással meghatározhatjuk.

A kísérlethez a következő oldatok szükségesek:

1. $N/1-N/2$ sósav, pontosan beállított titerrel;
2. hígított (körülbelül 2%-os) nátriumhydroxid;
3. tömény (körülbelül 10%-os) nátriumhydroxid.

Gömbölyűfenekű, szélesnyakú s mintegy 100 cm³-es lombikba a vizsgálandó anyagból körülbelül 1—1.5 g.-ot, ecetsavanhydridből 5—7.5 g.-ot s frissen megolvasztott víztől mentes nátriumacetátból 3 g.-ot bemérünk, a lombikot felszereljük visszacsepegős hűtővel s az elegyet 1½ óra hosszat élenken forraljuk. Majd lehűtjük, 50 cm³ vízzel felhígítjuk s 40—50 C°-on addig tartjuk, míg a reakciós tömeg teljesen feloldódott. (Czél szerű ilyenkor is a visszacsepegős hűtőt alkalmazni, miután a triacetin eléggé könnyen illó.)

A lombik fenekén egybegyűlt olaj feloldása után az oldatot 400—500 cm³-es lombikba szűrjük, hogy esetleges tisztátalanságtól, a mely a nyers glicerinen gyakran eléggé tekintélyes, mentesítsük, majd a szűrőt vízzel jól kimosva, az oldatot lehűtjük s 1—2 csepp phenolphtaleinnel elegyítve, a hígított nátriumhydroxiddal közömbösítjük. (Átmeneti színnek a sárgászörös színt kell tekinteni.)

Ezek után a 10%-os lúgból pontosan 25 cm³-t a lombikba folyatunk, ¼ óra hosszat vízfürdőn forraljuk, majd a fölös lúgot sósavval visszatitráljuk. Egyidejűleg 25 cm³ lúg titerét is megállapítjuk. A közömbösítést és a titrálást a lehető legrövidebb idő alatt kell végezni.

Az elemzés eredményének kiszámítására szolgál a következő példa:

Lemért nyers glicerín súlya 1.4364 g. 25 cm³ lúg közömbösítésére 68.3 cm³ $N/1HCl$, a visszatitrálásra 24.5 cm³ $N/1HCl$ kellett.

A triacetin megbontására ilyenképpen 43.8 cm³ $N/1HCl$ volt szükséges.

1 cm³ $N/1HCl$ 0.092:3 = 0.03067 g. glicerinnel egyenértékű 43.8 cm³ $N/1HCl$ 0.03067.43.8 = 1.343 g. glicerint jelez.

E szerint a vizsgált glicerín 93.5%.

Az isobutylalkohol (s hozzá hasonlóan más alkoholok is) acetylchloriddal a



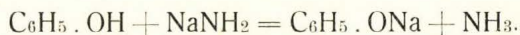
egyenlet szerint isobutylacetáttá alakul át, miközben szabad sósav keletkezik. Ha a reakció befejeztével a fölös acetylchloridot vízzel elbontjuk s a keletkezett ecetsavat meg sósavat nátriumhydroxiddal megmérjük, akkor az alkohol mennyiségét, ha az éter létesítésére meghatározott mennyiségű acetylchloridot alkalmaztunk, kiszámíthatjuk.

A mennyiségi meghatározás céljából az anyagból, melynek alkohol-tartalmát meg akarjuk határozni, kb. 0.5—1.0 g.-ot mérünk le 250 cm³-es lombikba. A lombikot olyan egyfuratú dugóval zárjuk el, melynek furatába rövid nyelű s mintegy 100 cm³ űrtartalmú csepegtető tölcser van beerősítve. A tölcserbe üvegbürettából 10—25 cm³ 5—10%-os chloroformban oldott acetylchloridot töltünk s ezt óvatosan a vizsgálandó anyagra csepegtetjük, figyelve arra, hogy a tölcser teljesen ki ne ürüljön s mintegy $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ cm³ benne maradjon. Azután hasonló elővigyázattal a tölcser-t leöblítjük 5—5 cm³ chloroformmal háromszor, a tölcser-t vízzel félig megtöltjük, miután előzőleg csapját elzártuk. Ezek után a berendezést 1—2 óra hosszat állni hagyjuk. Ennek megtörténtével a csepegtető tölcser száját Varrentrap-féle készülékkel kötjük egybe, hogy a csap kinyitásával az esetlegesen távozó sósavat felfogja, mire a vizet lassan a lombikba folytatjuk; a Varrentrap-féle készülék vizét a reakció lefolyásával ugyancsak a lombikba öntjük. A lombik tartalmát erre 1—2 csepp phenolphthaleinnel elegyítjük, majd a reakciónál keletkezett ecetsavat és sósavat káliumhydroxiddal megmérjük. Ugyanily módon meg kell az acetylchlorid titerét is állapítani. A két mérés közti különbséget megadja az éter létesítésére felhasznált ecetsav mennyiségét, miből a vizsgált anyag alkoholtartalmára vonunk következtetést. Hasonlóképpen a mentololaj, valamint a santalololaj mentol, illetve santaloltartalma is meghatározható.

A phenolok mennyiségi meghatározása.

1. Nátriumaminos módszer.

Nátriumamin phenolok hatására a következő egyenlet szerint bomlik:

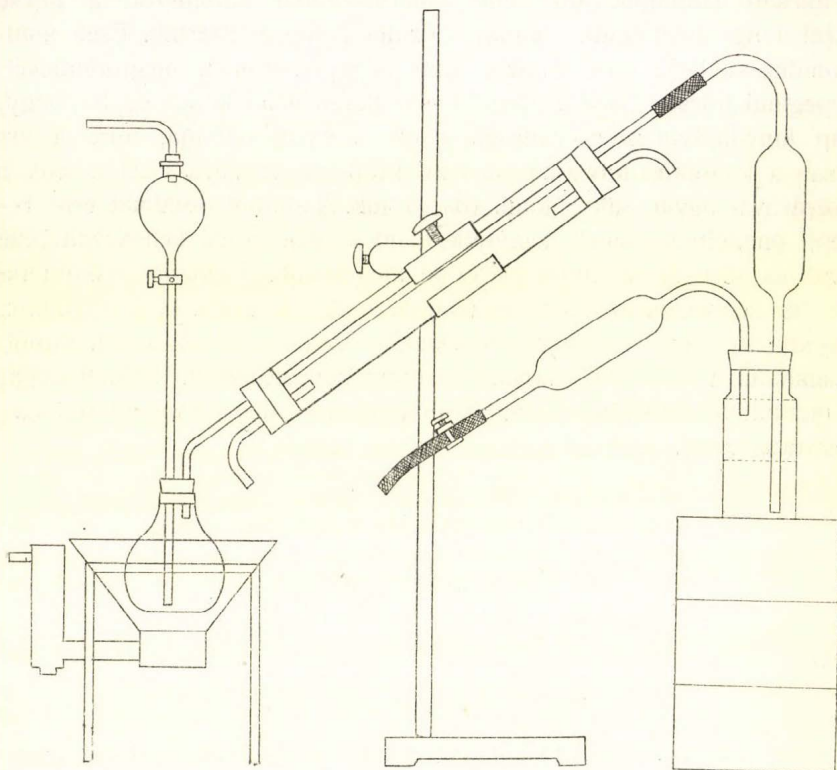


Ez a reakció felhasználható a phenolok mennyiségének meghatározására. E végett körülbelül egy grammnyi finoman porított nátriumamint kevés tiophéntől mentes benzollal kimosunk, majd egy kis lombikba tesszük, a mely lombikkal dugóján át összefüggésben van egy választó-tölcser és egy visszafolyós-hűtő. (Az utóbbit még abszorpciós-edénnyel is, meg aszpirátorral is összekötjük, lásd a 48. sz. rajzot). Ebbe a kis lombikba aztán beleöntünk 50—60 cm³ toluolt, vagy xyolt, s az egészet mintegy tíz perczen át vízfürdőn főzzük, mire szénsavtól mentes száraz levegő távozik el, s eltávozik egyuttal a benzol esetleges víztartalmának hatására keletkező ammonia is. Mikor ez megtörtént, az elnyelő-edénybe 20 cm³ normális kénsavat öntünk és a tiszta benzolban oldott phenolt a választótölcseren át becsurgatjuk, majd tovább főzzük.

Másfél óra multán a kísérletet befejezhetjük s ekkor az ammoniát methylorange jelenlétében titráljuk.

2. A Hesse-féle módszer.

E módszer azon alapszik, hogy ha valamely phenolos anyagot víztől mentes éterben oldunk és normális alkoholos káliumhydroxidot elegyítünk hozzá, akkor a phenolok csapadékként leválnak. Ha nincs phenol jelen, akkor csapadék sem lesz. A vizsgálatot következőképpen

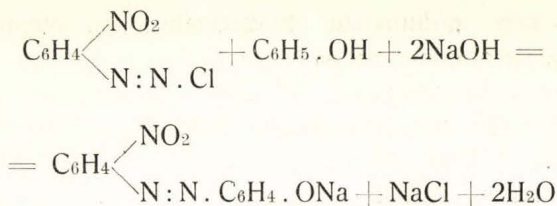


48. rajz.

végezzük: Az anyagból kémcsőbe pontosan lemérünk mintegy g.-nyi mennyiséget; hozzá öntünk 3 cm^3 abszolút étert s egy 1 cm^3 tömény alkoholos kálilúgot. Az így keletkezett csapadékot Gooch-féle szűrőn összegyűjtjük, abszolút éterrel kimossuk, megszáritjuk s mérlegeljük.

3. A diazotálásos módszer.

A phenolok diazóvegyületekkel, így a diazotált szulfanilsavval, vagy paranitroánilinnel egész tömegükben színes és nehezen oldódó oxyázó-származékokkal változnak.



Ez a reakció czélszerűen használható fel a phenolok mennyiségének meghatározására. A kivitel titrimetriás és gravimetriás is lehet.

A) Az első eljárás céljából mindenekelőtt megfelelő diazóoldatot kell készíteni. A diazóoldat töménysége normális, $\frac{1}{2}$ N, $\frac{1}{5}$ N, $\frac{1}{10}$ N lehet. Az utóbbi oldat előállítása végett oldjunk 23·10 g. kristályos sulfinalsavas nátriumot 500 cm³ vízben, elegyítsük 30 cm³ töménysósavval, töltsünk bele erős hűtés közben normális nátriumnitrit-oldatot mindaddig, míg a keményítő s jódkáliumos papiros éppen állandóan megkékül. Ha a salétromossavból fölösleget alkalmaztunk volna, ezt kevés carbamiddal távolítjuk el. Az így készült oldatot kiegészítjük 1 literre és hogy a bomlását megakadályozzuk, hideg helyen hagyjuk állani. A sulfanilsavas nátrium helyett egyébként a para-, valamint orhtoluidin is jól alkalmazható, miután ezek is vegytiszta állapotban könnyen kaphatók. A diazóoldatnak titerét a legegyszerűbb β naphtollal meghatározni, mely a kereskedésben tökéletesen tiszta állapotban kapható. Tisztaságának ellenőrzésére egyébként olvadáspontja szolgálhat (112 C°). A titermegállapítás a következőképpen történik: 3 literes főzőpohárba 1·44 g. szublimált β naphtolt teszünk. 2 cm³ 33%-os nátrium-hydroxiddal és 10—20 cm³ melegvízzel elegyítjük és addig tartjuk vízfürdön, a míg teljesen feloldódik. Azután körülbelül 2—2½ liter langyos vízzel felhígítjuk, ecetsavval gyengén megsavanyítjuk (jelzőoldat a lakmusz-tinktúra) és 50 g. kristályos nátriumacetáttal elegyítjük. A hígítást így végezve, a megsavanyított oldatból β -naphtol már nem válik ki. Most már a bürettából a diazóoldatból folytonos kevergetés közben hozzáfolyatunk. Az oldhatatlan festőanyag úgyszólván pillanat alatt kiválik. Ha a diazóoldat hozzáadagolásával az előrelátható végpont közelébe jutunk, megkezdjük a petyegtetéssel a próbát. E célból a főzőpohárban lévő csapadékfeletti oldatból 1—2 cseppet szűrőpapírra ejtünk. Megvárjuk, a míg szétfut, majd a diazóoldatból is melléje cseppentünk. Ha az érintkezési zónában színeződés áll elő, 0·5 cm³-ként a diazóoldatot tovább folytatjuk a phenololdatához és közbe a petyegtetést szüntelen ismétljük mindaddig, a míg csak gyenge színeződés látható vagy semmi színeződés sem áll elő. Ennek bekövetkeztével leolvassuk a felhasznált diazóoldat cm³-einek számát és az így talált értékből a diazóoldat koncentrációját könnyű szerrel megállapíthatjuk. Az eként ismert titerű

oldattal most már módunkban áll valamely oldat phenoltartalmát, a fenti eljáráshoz hasonlóan, meghatározni.

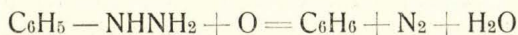
Példaképpen a kereskedésbeli „R” sónak határozzuk meg a β -naphtoldisulfosavas nátriumtartalmát. E célból oldjunk fel e sóból 50 g.-ot egy liter vízben. Folyassunk ez oldatból 100 cm³-t egy 3 liter űrtalmú főzőpohárba, azután folyassunk bele diazóoldatunkból. Azonnal vörös azófesték áll elő. Ha jól felkavarjuk ez oldatot és kevés konyhasót elegyítünk hozzá, akkor a festék csakhamar leválik és a reakció végpontja a csapadék feletti folyadékból kivett próbából petyegtetéssel könnyen megállapítható. A mint az érintkezési zónában színeződés már nem áll elő, leolvassuk a felhasznált diazóoldat cm³-einek számát s ebből a phenol mennyiségét a következő egyszerű módon számítjuk ki: Tegyük fel, hogy a vizsgálandó oldatunknak megtitrálására 130 cm³ oldatot használtunk fel. Minthogy 5 g. tiszta β -naphtoldisulfosavas nátrium közömbösítésére 158·20 cm³ diazóoldat szükséges, az ez alapon vizsgált kereskedésbeli R sóban 82·16% β -naphtoldisulfosavas nátrium van.

B) A gravimetriás módszer kivitele céljából a vizsgálandó phenol vizes oldatából 50 cm³-nyit, (0·1 g. phenolnál többet nem szabad tartalmaznia), keverjük 10 cm³-nyi 5%-os szódaoldattal s elegyítsük hozzá 20 cm³-nyi 1/10 N diazóoldatot, majd hűtés és erős rázás közben cseppenként 1:5 mértékben felhígított kénsavat mindaddig, míg az oldat elszíntelenedik. Majd hagyjuk az oldatot pár órán keresztül nyugodtan állani, hogy a keletkezett festék teljesen leváljék, aztán szűrjük le kisebb fajta szűrőcsövön, mit 100°-on megszáritottunk és lemérlegelünk, és mossuk mindaddig, míg a kénsav reakciója megszűnik; 100°-on való szárítás után mérlegeljük.

Az aldehidek és a ketonok mennyiségi meghatározása.

1. A phenylhydrazines módszer.

Ez a módszer abban áll, hogy a vizsgálandó anyag lemért mennyiségét, fölös, de ismert mennyiségű sósavas phenylhydrazinnal elegyítjük, majd a reakció befejeződésével a fölös, a reakcióban részt nem vett bázist Fehling-féle oldattal meghatározzuk. A szabad bázis ugyanis, a hidrazonokkal ellentétben, Fehling-féle oldattal

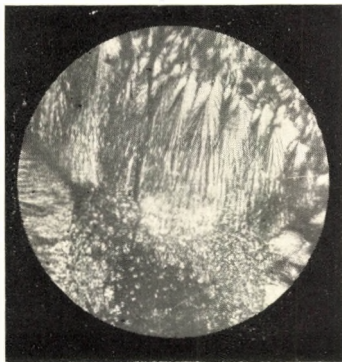


egyenlet szerint benzollá, szabad nitrogénné és vízzé oxidálódik. A szabadbázis mennyiségére a nitrogénből következtethetünk.

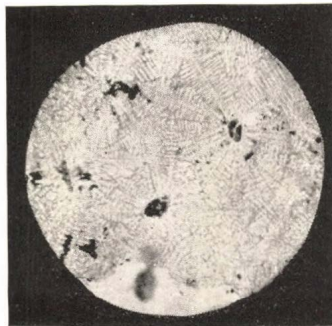
Az e vizsgálat végzéséhez szükséges oldatok:

5%-os sósavas phenylhydrazin-oldat.

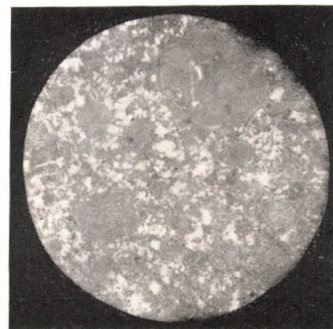
10%-os nátriumacetát-oldat, s végül



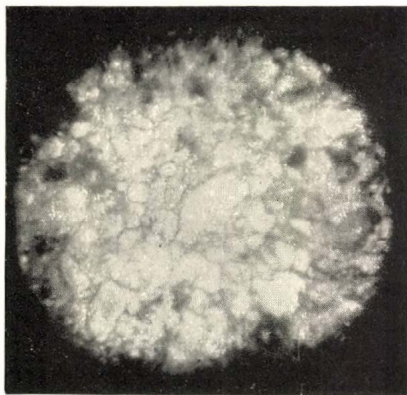
80 mol% Li_2SiO_3 + 20 mol% $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$
(60-szoros nagyítás.)



$2\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ kettősső.
(250-szeres nagyítás.)



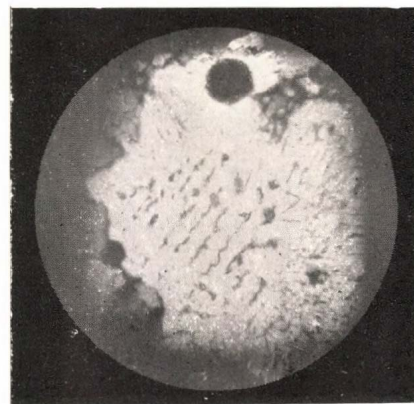
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ kettősső.
(120-szoros nagyítás.)



Li_4SiO_4 (250-szeres nagyítás.)



$3\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$ kettősső.
(250-szeres nagyítás.)

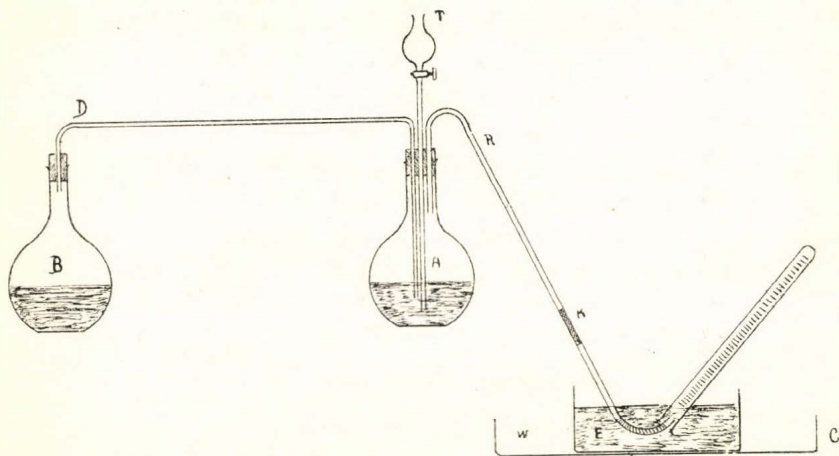


$\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$ kettősső.
(kb. 250-szeres nagyítás.)

a Fehling-féle oldat, melyet úgy állítunk elő, hogy 70 g. réz-sulfátot 1000 cm³ vízben, 350 g. seignet-sót s 260 g. kálilúgot 1000 cm³ vízben oldunk és e két oldatot egymással elegyítjük.

A vizsgálat kivételénél 0·1—0·5 g.-nyi anyagot, jelzéssel ellátott 100 cm³-es lombikba teszünk, 10 cm³ 5%-os phenylhydrazin-oldattal s 15 cm³ 10%-os nátriumacetát-oldattal elegyítjük, 50 cm³-re feltöltjük, majd a reakció teljessé tételére vízfürdön egy fél óra hosszat forraljuk, azután lehűtjük, a jelzésig feltöltjük s összerázzuk.

A főlös phenylhydrazin megbontására a 49. sz. rajzon feltüntetett készülék szolgál. Az „A” lombikot, mely mintegy $\frac{3}{4}$ -től 1 liter ürtartalmú, 3 furatú dugó zárja el. Ennek egyik nyílásában üvegcső van, mely a lombik fenekéig ér és a „B” lombikból fejlesztett gőznek



49. rajz.

bevezetésére szolgál, a második nyílásába üvegcső van illesztve, mely a dugó alatt végződik s arra való, hogy a készülékből a levegőt ki lehessen üzni; végül a harmadik furatában a választó-tölcsér van illesztve. Az „A” lombikba 200 cm³ Fehling-féle oldatot, a „B”-be 450—500 cm³ desztillált vizet töltünk, majd a készüléket egybeállítjuk s belőle a levegőt az „A” és „B” alatti gázégők meggyújtása által fejlődő vízgőzzel teljesen kiűzzük (a mit a víz alá helyezett gázvezető csövön át távozó légbuborékok megszűnésén ismerhetünk fel). Ha ez bekövetkezett, a vízzel megtöltött gázmérőcsövet a gázvezetőre reáhe-lyezzük s utána a jelzéses lombikban levő folyadékból 50 cm³-t, a választó tölcséren át, a forrásban levő Fehling-féle oldatba bocsátunk, s a tölcsért forró vízzel kétszer utána öblítjük. A Fehling-féle oldatot elég hevesen főzve, a nitrogén eltávozása rendszerint 2—3 percz alatt befejeződik. Azért, hogy a nitrogént a mérő csőbe

mennél tökéletesebben átüzhessük, a forralást mindkét edényben mindaddig folytatjuk, míg a mérőcsőben a gáztérfogat mintegy 10 percig tartó forralás alatt szemmel láthatólag nem változik.

Az így talált térfogatból azonban a vízgőzök által tökéletlenül kiűzött levegőnek, benzolgőznek, valamint a vízgőznek tenzióját le kell vonni, a maradékot pedig 760 mm. nyomásra és 0 C°-ra kell redukálni.

A benzol és vízgőz tenzióját a mellékelt táblából, a tökéletlenül kiűzött levegő mennyiségét 10 cm³ 0.5%-os tiszta phenylhydrazin-oldattal végzett vizsgálattal állapíthatjuk meg, míg a gáztérfogat redukálását a függelékben levő táblázattal eszközölhetjük.

Hőmérséklet :	A benzol és vízgőz tenziója :
15 C°	72.7 mm.
16 „	76.8 „
17 „	80.9 „
18 „	85.2 „
19 „	89.3 „
20 „	93.7 „
21 „	98.8 „
22 „	103.9 „
23 „	109.1 „
24 „	114.3 „
25 „	119.7 „

A carbonyltartalmú vegyület kiszámítására a

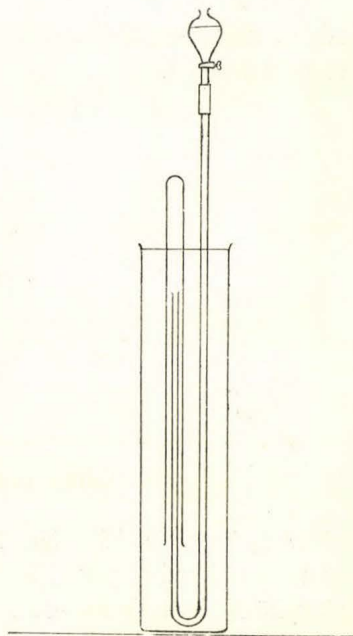
$$P = (V - V_0) \frac{M}{22344.035}$$

egyenlet szolgál. Ez egyenletben „P“ a keresett anyag mennyiségét „V“ a carbonyltartalmú vegyülethez elegyített sósavas phenylhydrazinnek megfelelő, korrigált és 0 C°-ra és 760 mm. nyomásra redukált nitrogén cm³-einek számát, „V₀“ a reakció befejeztével leolvasott és ugyancsak a táblázatból megfelelőképpen korrigált és redukált nitrogén cm³-einek számát, végül „M“ a meghatározandó anyag molekulaszúlyát jelenti.

Ez a módszer akkor is jól használható, ha az aldehidek, illetőleg ketonok mellett egyidejűleg savak is vannak, mert ezeknek reakciós termékei a hydrazidek, Fehling-féle oldattal szemben épp úgy viselkednek, miként a hydrazinok. Jelenlétük esetén a módszer csak annyiban változik, hogy oldószerül nem vizet, hanem amylalkoholt alkalmazunk, mely a hydrazideket jól oldja, ellentétben a vízzel, a melyből a hydrazonokkal együtt oldhatatlan csapadékként kiválnak, minek következtében a kipipetáláskor a hydrazonokkal együtt a kondenzáló lombikban vissza-

maradnak. Minthogy pedig amylalkoholt alkalmazva, a csepegtető tölcserben levő folyadékoszlop nyomása nem elég nagy ahhoz, hogy a phenylhydrazinos oldatot a bontólombikba juttassa, azért a tölcser t fuvó labdával kell ellátni és az oldatot ezzel kell beszorítani. Ezt a műveletet azonban csak részletekben, a legnagyobb óvatossággal végezzük, mert különben, ha nem nagyon lassan és óvatosan bocsátjuk be az oldatot, akkor a hirtelen fejlődő alkoholgőzök viaszoríthatják az egész folyadékot az első lombikba, sőt könnyen szét is vethetik a készüléket.

Ily esetekben, mielőtt a fejlődött nitrogént a mérőcsőben lemérnők, az amylalkoholt el kell távolítani. E célból a következőképpen járunk el: első sorban is a mérőcső víztartányául (50. számú rajz) erősen megnyúlt, a mérőcső hosszával közel egyező hengeredényt alkalmazunk, majd 5 mm.-es üvegcsőből „U”-alakú csövet készítünk, melynek rövidebb szárát hegyesre húzzuk ki, míg a hosszabb szárt erős falú gummicső révén, csepegtető tölcserrel kötjük egybe. Ezt az „U”-alakú csövet, miután a nitrogén fejlődése megszűnt, s miután szárait előzőleg a tölcseren át desztillált vízzel megtöltöttük, a gázmérőcső alá illesztjük, azután a gázmérőcsövet a víz alá nyomjuk. (Lásd az 50. számú rajzot.) Ennek megtörténtével a tölcserből mintegy 200 cm³ alkoholt az „U”-alakú csőbe folytatunk, miáltal a rövidebb szárból a folyadék erőlyes sugárban tör elő, magával vive az amylalkohol, sőt a benzol gőzeit is s kiszorítva, egyúttal a mérőcsőben a vizen úszó benzolt, illetőleg amylalkoholt is. Ezután legalább 400 cm³ vízzel is utána mossuk, majd a mérőcsövet kiemelve, nagyobb, ugyancsak vízzel töltött edénybe állítjuk, a hol azután a leolvasást végezzük.



50. rajz.

Ha a Fehling-féle oldattal való forralást el akarjuk kerülni, akkor oly oldatot használunk, a mely egyenlő térfogatú 15%-os rézsulfát-oldat és 15%-os nátriumhydroxid elegyből áll s melylyel szobahőfokon dolgozhatunk. A nitrogént a Wagner-Knop-féle azotometerben gyűjtjük össze. (Lásd az 53. számú rajzot a 218. számú oldalon.)

Az előzőekben ismertetett módszer aként is módosítható, hogy:

1. Gőz helyett széndioxidárammal űzzük ki a nitrogént. Ennek megakadályozására, hogy a széndioxidot a Fehling-féle oldat

elnyelje, egy közbeeső parafinolaj-réteget alkalmazunk, mely a reakziós folyadékban uszik.

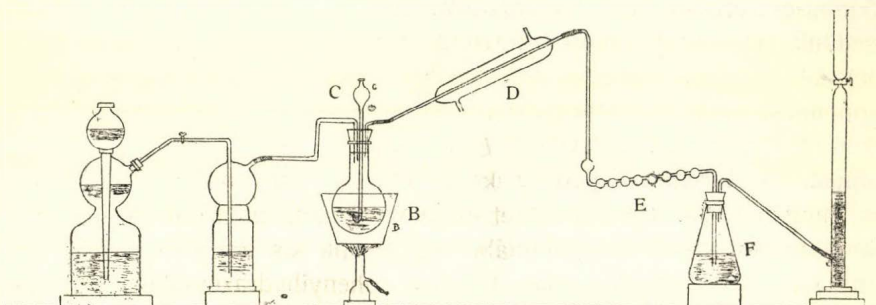
2. A reakció közben keletkezett benzolt salétromsavval elnyeletjük, úgy, hogy gőzfeszültségének tekintetbevétele fölösleges lesz.

3. A nitrogént közönséges Schiff-féle azotometerben gyűjtjük össze.

A vizsgálat megejtése céljából a Kipp-féle készülékből jól kimosott széndioxidáramot bocsátunk a B palaczkba (lásd az 51. számú rajtot), mely 750—1000 cm³ térfogatú. B-ben 200 cm³ Fehling-féle oldat van, melyen vékony réteg paraffinolaj uszik. A széndioxidot bebocsátó csőnek nem szabad a folyadékba érni.

A B palaczkot melegítjük és széndioxidot hajtunk át rajta mindaddig, míg csak a Schiff-készülékben felszálló kis buborékok teljesen el nem tűnnek.

Ekkor egy próbakisérletet teszünk 5 százalékos phenylhydrazin-



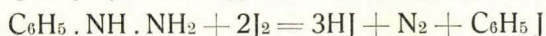
51. rajz.

oldattal, hogy a készülék hatásértékét kipuhatoljuk. E végett 10 cm³ pontosan lemért phenylhydrazin-oldatot 15 cm³ nátriumacetátoldattal elegyítünk és 100 cm³-re felhigítjuk. Ebből 50 cm³-t a C csepegtető-tölcsérbe pipetázunk, melynek kapillárisa kihúzott alsó vége a folyadék felszine alatt van és felfelé görbül. A tölsér szárát természetesen még a kísérlet megkezdése előtt vízzel töltöttük meg. A tölsér tartalmát most beengedjük és forró vízzel kétszer utána öblítjük. A D visszafolyó-hűtő megakadályozza a víznek átdestillálódását, csupán csak a fejlődött nitrogén és benzolgőz vonul át széndioxiddal az E abszorpciós-edénybe. Itt minden benzolt visszatart az egyenlő molekula viszonyban levő kénsavnak és koncentrált salétromsavnak elegye és a következő palaczkba (F) csak a nitrogén kerül, a hol víz mossa meg. Ezután a gáznak összegyűjtése és mérése következik, a mi a Dumas-féle eljáráshoz hasonló módon történik. A phenylhydrazin értékének meghatározása után rögtön a tulajdonképpeni meghatározás következik.

II. A jóddal való térfogatos elemzés módszere.

E módszer is, miként az előző azon alapszik, hogy az aldehidek, illetőleg ketonok fölös, de ismert mennyiségű phenylhydrazin hatásának vannak alávetve és a fölösleget, a mi hydrazonná át nem alakult, jóddal mérjük.

Jóddal a phenylhydrazin ugyanis mennyiségileg a következő



egyenlet szerint változik, míg hydrazonokra a jódot nem hat. Ennél a módszerénél a következő adatok szükségesek:

A) *Phenylhydrazinoldat.* Ennek előállítása céljából 5 g.-nál valamivel több phenylhydrazint mérlegeljünk le s azt mintegy 250 cm³ meleg vízben oldjuk fel. A bázis gyantás részeinek eltávolítása végett ezt az oldatot szűrjük 500 cm³-es lombikba, aztán töltjük fel a hitelesítési vonalkáig, előzőleg kifőzött desztillált vízzel. Azonban az így előállított kémszer nem valami tartós, azért jól záródó edénybe kell helyezni és fénytől is meg kell óvni.

B) *Jódoldat.* Ez N/10 legyen.

C) *Nátriumthiosulfátoldat.* Ugyancsak N/10 titerrel.

A phenylhydrazinoldat értékének kipuhatólása céljából egy literes lombikba öntsünk 300 cm³ vizet és mérjük bele pontosan 40 cm³ N/10 jódoldatot; másfelől meg bürettából folyassunk kis lombikba, a melyben körülbelül 50 cm³ víz van, 10 cm³ phenylhydrazinoldatot. Ezután az utóbbi oldatot kis adagokként a literes lombikba töltjük, melyet e közben élénk forgó mozgásban tartunk. Körülbelül egy perc multán a fel nem használt jódot N/10 nátriumthiosulfátoldattal visszamérhetjük: 0.1 g. phenylhydrazin megfelel 47 cm³ N/10 jódoldatnak.

Ezek után az aldehyd-, illetve keton meghatározása végett, a vizsgálandó anyagból hozzá öntünk és rögtön lemérünk kb. 0.5 g.-ot néhány köbcentiméter alkoholt, mely az oxidációt megakadályozza. Az oldatot 250 cm³-es lombikba öntjük s aztán azt az edényt, melyben az anyagot lemértük, 30 cm³ alkohollal kiöblítjük. Erre annyi titrált phenylhydrazinoldatot öntünk hozzá, hogy biztosak lehessünk arra nézve, miszerint 1 molekula aldehydre, vagy ketonra az oldatban legalább egy hydrazinmolekula esik; aztán rázzuk fel erősen, majd világosságtól megvédvé hagyjuk állani körülbelül 15 órán át, csak közbe-közbe rázzuk fel kissé. Végül hígítsuk fel vízzel és szűrjük le, miközben a lombikot tartsuk forgó mozgásban; ha a folyadék zavaros, akkor kevés gipszszel rázzuk össze s szűrjük meg.

A szüredéket gyűjtsük össze egy literes lombikban, melybe előzőleg körülbelül 500 cm³ vizet öntöttünk. Azután folyassunk bele annyszor 10—20 cm³ N/10 jódoldatot, ahány g. phenylhydrazint alkalmaztunk.

Majd hagyjuk 1—2 perczig állani, végül pedig a fölös jóddatot titráljuk vissza N_{10} thiosulfátoldattal.

Az aldehyd, illetőleg ketontartalmú vegyület kiszámítására (g-ban) a

$$P = (J_2 - J_0) \frac{M}{40,000}$$

egyenlet szolgál; hol „P” a keresett anyag mennyiségét, „ J_2 ” a carbonyl-tartalmú vegyülethez öntött phenylhydrazinnak megfelelő N_{10} jódoldat cm^3 -einek a számát, „ J_0 ” a reakció lefolyása után fennmaradt phenylhydrazin megbontására felhasznált N_{10} jódoldat cm^3 -einek a számát, végül „M” a keresett anyag molekula súlyát jelenti.

Ezt a kényelmes módszert mindig sikerrel használhatjuk, valahányszor a hydrazon mellett az oldatban szabad, avagy sósavas phenylhydrazin van. Ellenben ecetsavas nátrium jelenlétében — a hydrazonok rendes előállítási módjánál — nem alkalmazható.

A szerves savak mennyiségi meghatározása.

A szerves savak mennyiségi meghatározása, — ha molekula súlyukat előzetesen végzett minőségi és mennyiségi elemzés alapján ismerjük, — legkényelmesebben 1. titrálás útján történhetik. Lehetséges azonkívül, ha a titrálás valamely körülmény miatt végezhető nem volna, még 2. a carbonátos, 3. az ammoniás, 4. a kénhydrogén és 5. a jódoxigén módszer, valamint 6. az éterré változtatást s 7. a nehezen oldódó sóikkal való leválasztást is alkalmazni.

I. A térfogatoss elemzési módszere.

A szerves savaknak, miként a szervesetleneknek is, mennyiségi meghatározása a térfogatoss elemzés módszere szerint abban áll, hogy valamely indikátor, például methylorange jelenlétében, ismert töménységű lúggal addig elegyítjük, míg az indikátor színváltozása bekövetkezik. Az ekként felhasznált lúgmennyiségből azután a savmennyiség (a molekulasúly segítségével) kiszámítható.

A titrálás, a szervesetlen savak titrálásához hasonlóan, vizes N_{10} — N_{10} káli- vagy nátronlúggal, bárytvízzel, valamint alkoholos káli- vagy nátronlúggal végezhető.

Indikátorokként erősebb savaknál a methylorange, gyengéknél phenolphthalein, végül a közepes erősségű savaknál, valamint a gyengéknél és az erőseknél egyaránt, a lakmusz használandó.

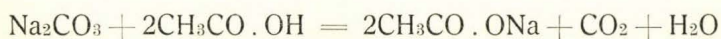
Sötét színű oldatoknál, hol indikátorok nem használhatók, előnyösen használható indikátorként az elektromos áram is.

Ezek előrebocsátása után a mennyiségi meghatározást a következőképpen végezzük:

A vizsgálandó anyagból, oldékonysága szerint, 0.2—0.3 g.-ot mintegy 25 cm³ vízben, vizes alkoholban, avagy abszolút alkoholban feloldunk, 1—2 csepp indikátorral elegyítjük, majd N_{10} vizes, avagy alkoholos lúgot addig folytatunk bele, míg az indikátor színe megváltozik. Ennek bekövetkeztével az elfogyasztott lúg mennyiségének, a meghatározandó vegyület molekulasúlyának és vegyértékének segítségével a mennyiséget kiszámítjuk.

II. A carbonátos módszer.

Ha carbonát vizes oldatába, vagy suspensiójába valamely szerves savat folytatunk, akkor az



egyenlet szerint széndioxid fejlődik, mely alkalmas készülékben elnyelve, a készülék súlyszaporulata által a szerves sav mennyiségéhez juttat. Ez a módszer különösen akkor használható, ha a savak mellett egyéb, a lúgokkal szemben nem közömbös anyagok, nevezetesen phenolok, laktonok, oxysavak, hydroresorcinek, stb.-ik is vannak, vagy pedig az oldat, valamint a titrálandó anyagok színesek s így az indikátorok alkalmazását megnehezítik.

A carbonátos módszer kivitelére szolgáló készülék főrésze egy 250 cm³ űrtartalmú lombik, melyet háromfuratú dugó zár el. A dugó egyik furatába, közvetlenül a dugó alatt végződő golyós csövet illesztünk, mely a fejlődő szénsavat az elnyelő készülékrészbe vezeti. A második furaton át üvegcső ér a lombik fenekéig, mely végén felhajlik, s arra való, hogy a készüléken keresztül levegőt hajthassunk át. A harmadik furatba illesztett csapos választó-tölcsérnek rendeltetése, hogy a kísérlet folyamán a készülékbe, az állandóan forrásban tartott vizsgálandó anyagra forró vízben szétosztott báriumcarbonatot folyathassunk. A reakció közben felszabadított összes széndioxidot két, calciumchloriddal töltött csövön át megszáritjuk és ismert súlyú káliumhydroxidoldattal telt tekekészülékben elnyeletjük.

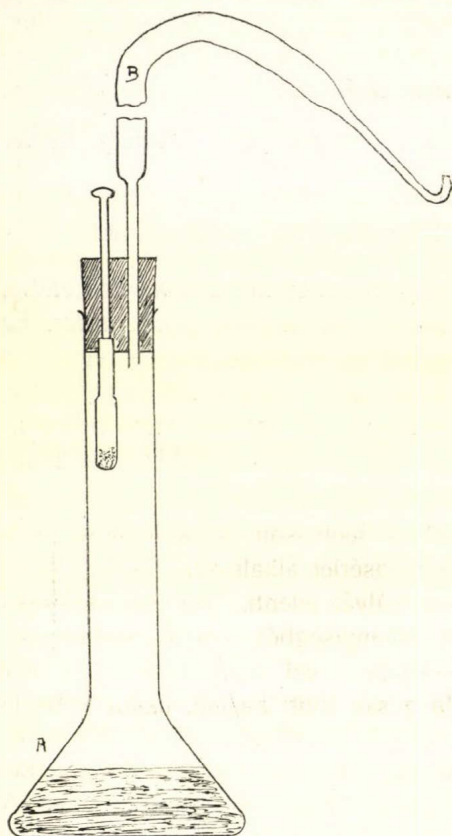
A reakció kivitele végett a vizsgálandó anyagból, oldékonysága szerint vizes, vizes-alkoholos, avagy abszolút alkoholos oldatot készítünk (az oldat koncentrációja 3—5% legyen) s ebből a bontó lombikba mintegy 20—25 cm³-t folytatunk be. A készüléket azután a fentebb leírt módon egybeállítjuk, a széndioxidot elnyelő cső súlyát megállapítva, a rendszer végére erősítjük, majd a készüléken levegőt hajtva keresztül (másodpercenként 1—2 buborékot) a bontó lombik alatt levő lángzót meggyújtjuk, a savoldatot felforraljuk, azután pedig a választó-tölcséren át 2—3 g. 20—30 g. vízben szétosztott báriumcarbonatot

a lombikba folytatunk. A széndioxid rendszerint néhány pillanat alatt eltávozik, de hogy a széndioxid a mérő-csőbe teljesen átmenjen, szükséges, hogy a forralás a levegő áthajtása közben még mintegy félóra hosszáig tartson. Ez idő elteltével a gázegőt eloltjuk, a készüléket a levegő szüntelen áthajtása közben lehűtjük, majd a széndioxidot elnyelő csövet levéve, a mérlegszobában kihűtve, mérlegeljük.

A carbonsav mennyiségének kiszámítására a

$$P = V \frac{2M}{44} = V \frac{M}{22}$$

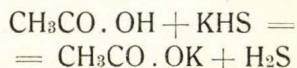
egyenlet szolgál, a melyben „P” az anyag mennyiségét, „V” az észlelt széndioxid mennyiségét (g.-ban) s „M” a mérendő anyag molekulásúlyát jelenti. Több bázisú savakkal dolgozva, ez a képlet annyiban változik, hogy a bázikus csoportok számát, mint osztót is használni kell.



52. rajz.

III. A hidrogénsulfidos módszer.

A módszer alkalmazása azon alapszik, hogy ha valamely carboxyl tartalmú szerves vegyületet hidrogénsulfidos gázkörben alkálifémsulfhydrátos-oldattal elegyítjük, a következő egyenlet szerint



hidrogénsulfid fejlődik.

Phenólok és alkoholok, úgyszintén az oxysavak és laktónok hydroxylje sulfhydráttal ezt a reakciót általában nem létesítik. A vizsgálat kiviteléhez alkalmas berendezést a 52. számú rajzon láthatni. Áll egy 250 cm³ űrtartalmú bontó lombikból, melyet kétfuratú dugóval zárunk el. Az egyik furatba közvetlen a dugó alatt végződő s kétszer derékszögben hajlított gázvezető-csövet illesztünk, mely a gázmérő-csőbe vezet. A másik furatba a 2—3 cm³ űrtartalmú kémcsőszerű üvegcsövecske illesztünk, melybe a vizsgálandó anyagot tesszük s mely egy fölötté elhelyezett üvegbottal a lombikba ejthető.

Kémszerként 10%-os káliumsulfhydrátos-oldatot alkalmazunk, mert ennél töményebb oldatokban, a legtöbb szerves sav már csak nehezen oldódik s ezáltal meghiusítja a reakció gyors és tökéletes lefolyását. A benne levő széndioxid eltávolítása végett az oldatot kísérlet előtt baryumhydroxidoldattal kiforraljuk, majd a kivált csapadékot szűréssel eltávolítjuk. Hogy az így visszamaradó baryumhydroxid az elemzés menetét ne módosítsa, az oldatot hidrogénsulfidgázzal mindaddig telítjük, míg a benne lévő baryumhydroxid baryumsulfhydráttá alakul át. Az így keletkezett oldatból 100 cm³-t a bontó lombikba töltünk, a vizsgálandó anyagból 0.3—0.5 g.-ot a „C” üvegedénybe mérünk, azután a készüléket az 52. számú rajzon látható módon egybeállítjuk, néhány pillanatig állni hagyjuk, majd a víz színe alá érő gázvezető csőre vízzel töltött gázmérő-csővet illesztünk, s az anyaggal töltött „C” üvegedényt a fölötte lévő pálczikával a folyadékba nyomjuk. Az ekkor fejlődő hidrogénsulfid a levegővel töltött gázvezető-csőből térfogatával egyenlő levegőmennyiséget szorít át a gázmérő-csőbe s így az ebben összegyűlő gáztérfogatból a carboxyltartalmú anyag mennyiségét a

$$G = \frac{1/2 V (b-w)}{760 (1 + 0.00366 \cdot t)} 0.0000896 = \frac{V \cdot (b-w) \cdot 0.00000005895}{1 + 0.00366 \cdot t}$$

egyenlet segítségével kiszámítjuk. Az egyenletben G a helyettesített hidrogén súlyát, V a cm³-ekben leolvasott gáztérfogatot, b a barométerállást, w a vízgőz tenzióját a kísérlet alkalmával észlelt t hőfokon és 0.0000896 egy cm³ hidrogén súlyát jelenti, 760 mm. nyomás alatt és 0 C⁰-on. Ha az így kapott mennyiségből a carboxyltartalmú anyag súlymennyiségét akarjuk kiszámítani, ezt az értéket az anyag molekulásúlyával kell sokszorozni. Ha a sav több bázisú, akkor a bázicítás számával kell elosztani.

Ezt az oldatot még egy második, vagy harmadik kísérlethez is felhasználhatjuk, csupán arra kell figyelni, hogy kísérlet előtt a gázvezetőcsövet friss, száraz levegővel töltsük meg.

E kísérletnél fejlődő hidrogénsulfidot jóddal való titrálás útján is meghatározhatjuk. Ilyenkor azonban célszerűbb kisebb ürtartalmú (rövidebb nyakú) készüléket alkalmazni, hogy a készüléket hidrogénsulfiddal könnyen lehessen megtölteni.

A kísérlet megejtése céljából a vizsgálandó anyaggal töltött csövecskét a dugóba erősítjük, majd 1/4—1/2 g. oxálsavat, vagy borkősavat a lombikba ejtünk, melyet ezután hirtelen a dugóval elzárunk. Az ekkor fejlődő hidrogénsulfid a levegőt a készülékből teljesen kiszorítja.

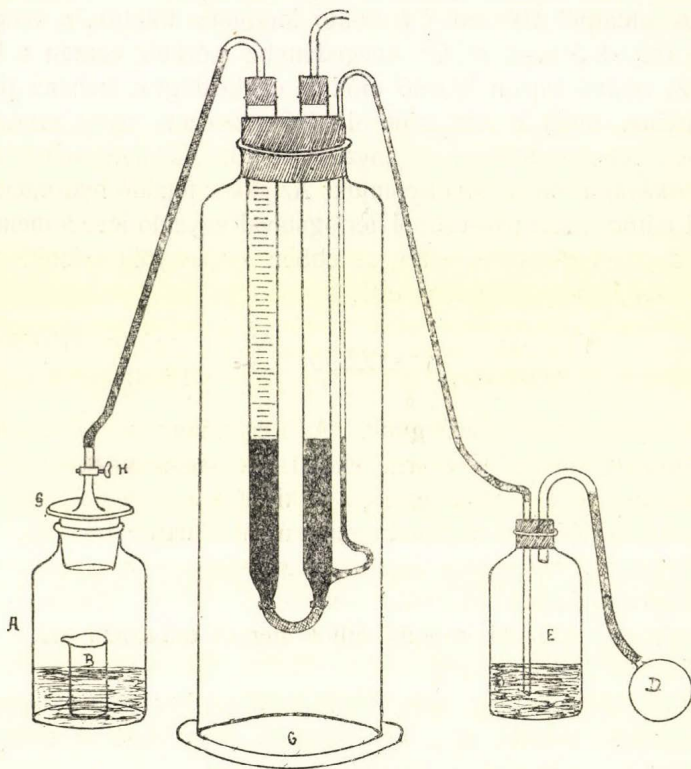
A gázfejlődés megszűntével a gázvezető-cső végére kicsiny, tömény kálilúggal töltött főzőpoharat helyezünk; beejtjük a vizsgálandó anyaggal töltött csövecskét az oldatba, majd a gázfejlődés megszűntével (1—5

perc) a főzőpohár tartalmát nagyobb lombikba öntve, vízzel $\frac{1}{2}$ literre feltöltjük, ecetsavval közömbösítjük, azután 1—2 csepp keményítő-oldattal elegyítve, jóddal megtitráljuk.

Az elemzés eredményének kiszámítása a következő

$$P = V \frac{M}{20,000}$$

egyenlet alapján történik, hol „P” a keresett anyag mennyiségét, „V” a



53. rajz.

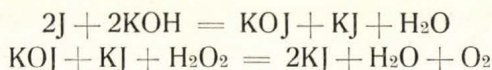
hidrogénszulfid titrálására felhasznált jóddoldat ($N/10$) cm^3 -einek számát, s „M” a meghatározandó anyag molekulaszúlyát jelenti. Az a hiba, a mely az üvegbot lenyomása folytán áll elő, oly csekély, hogy számításba alig jöhet, miért tájékoztató kísérletet végezni fölösleges.

IV. A jódoxigén módszer.

A jódoxigén módszer azon a tulajdonságon alapszik, hogy a szerves savak, jódkálium és káliumjodát oldatából jódot szabadítanak fel.



Az ekként kiválasztott jódot akár nátriumthiosulfáttal, akár lúgos hidrogénperoxid oldatával mérhető meg. Ez utóbbival ugyanis a szabad jódot a következő egyenletek szerint



oxigént fejleszt.

A fejlődött oxigén meghatározására Wagner-Knop-féle azotometer használható (l. az 53. számú rajzot).

Ez a készülék a bontóedényből (A), a gázbürettából (C) s ennek vízzel való megtöltésére szolgáló segédberendezésből (E D) áll. A bontóedény fenekére kicsiny (20 cm³) hengerpohár van forrasztva, miáltal az edény két részre különül, a belsőre, a mely a bontófolyadék felvételére szolgál, s a külsőre, melybe a meghatározandó anyagot töltjük. A bontóedényt furattal ellátott gummidugó zárja, a melyen át a gázmérőcsővel összeköttetésben álló, csapos (H) gázvezetőcső nyúlik. A gázvezetőcsövön csapra azért van szükség, hogy a bontóedény és a büretták tere közötti közlekedést a szükséghez képest meg is szüntethessük.

Kísérlet előtt és után a bontóedény vízzel töltött edényben áll, melynek hőmérséklete megegyezik az üveghenger víz hőmérsékletével.

A vizsgálathoz a következő kémszerek szükségesek:

1. Jódkálium, a mely éppen úgy mint a
2. Jódsavaskálium teljesen savtól mentes legyen.
3. Hidrogénperoxid 2—3%-os oldatban.
4. 50%-os káliumhydroxid.
5. Frissen kifőzött, széndioxidtól mentes desztillált víz.

A kísérlet kivitele céljából a vizsgálandó anyagból 0.1—0.2 g.-ot körülbelül 0.2 g. finoman felaprózott káliumjodáttal, 2 g. jódkáliummal és 40 cm³ desztillált vízzel, jól záró üveg dugós palaczkba teszünk s vagy hidegen 12 órát, vagy 70—80 C°-on 1/2 órát állani hagyjuk, míg a jódot teljesen kiválik. Erre az üveg dugós palaczk tartalmát legfeljebb 10 cm³ vízzel a bontóedény külső terébe mossuk. Ennek utána 2 cm³ hidrogénperoxidból és 4 cm³ kálilúg oldatából elegyet készítünk, jól lehűtjük, majd üvegtölcsér segítségével a fejlesztőedény kicsiny hengerébe töltjük, kaucsukdugóval jól elzárjuk s a hűtőedénybe helyezzük. Az ennek megtöltésére használt víz és a gázmérő víz hőmérsékletének egyenlőnek kell lenni.

Tíz perc elteltével, a „H” csapot, a mely eddig nyitva volt, elzárjuk, öt percen át megfigyeljük, vajjon a víz szintája a bürettában változott-e? Ha igen, akkor a csapot folytatólagos öt percig nyitva hagyjuk.

A hőmérséklet kiegyenlítődése után a „C” és „E”-t összekötő gummicsővön levő szorítócsapot megnyitva, a bűrettárból körülbelül 30—40 cm³ vizet lebocsájtunk, a fejlesztő edényt a vízből kivesszük, kisebb ruhába burkolva, keringő mozgásba hozzuk, kezdetben figyelve arra, hogy a két folyadék ne érintkezzék, majd hirtelen a két folyadékot elegyítjük, az üveget jól összerázzuk, a vízbe visszaállítjuk, mire az oxigénfejlődés szinte pillanatszerűleg következik be. Ha az edény körülbelül 10 percig csendesén állott, mindkét bűrettában a folyadék-szintjét kiegyenlítjük és a térfogatot leolvassuk.

A talált oxigén köbczentimétereinek számát a mellékelt táblázat (lásd a 222—223. oldalt) megfelelő számával sokszorozva, megkapjuk a carboxyl hidrogén súlyát. Ebből a meghatározandó anyag mennyiségét kiszámítjuk, ha a molekulasúlylyal sokszorozzuk, s a bázikus csoportok számával elosztjuk.

VI. Az összetett éterekké való átalakítás módszere.

A carboxyl-tartalmú vegyületek mennyiségi meghatározására felhasználhatjuk azt az eljárást is, hogy a savat összetett éterekké alakítjuk. Erre szolgáló módszerek a következők:

1. *Összetett éterekké való átalakítás ásványi savakkal.* Ha valamely carboxyl-tartalmú vegyület 3—5 g.-nyi mennyiséget, háromszoros mennyiségű 3—5%-os sósavas, avagy kénsavas methyl- vagy aethyl-alkohollal elegyítjük s visszafolyós hűtővel fölszerelt lombikban mintegy négy óra hosszat élénken forraljuk, úgy összetett étere áll elő, melyet a fölös éterifikáló anyagtól vízbe való öntéssel és választótölcsérral különíthetjük el.

2. *Az összetett éterek előállítására felhasználhatjuk továbbá a savchloridokból és alkoholból, vagy alkoholátból, savsókból és halogénalkylból, dialkylsulfátból és a savanyú alkylsulfátokból, továbbá a diazometánból álló elegyeket is.*

Ha savchloridokat phosphorpentachloriddal állítunk elő, figyelemmel kell arra lenni, hogy a chlorozandó termékek teljesen víztőlmentesek legyenek; ellenkező esetben a phosphorpentachlorid egy része a jelenlevő vízzel minden más reakciót megelőzve, phosphoroxychloridra és sósavra bomlik.

Mikor savchloridokat phosphorpentachloriddal állítunk elő, úgy járunk el, hogy a lombikban levő 3—5 g.-nyi víztől mentes savat, vagy savsót a sósavfejlődés megszűnéséig, kis adagokban phosphorpentachloriddal elegyítjük, esetleg, hogy a reakció teljes legyen, mérsékelten melegítjük.

Egyes esetekben a reakció túlhevés lefolyását úgy mérsékeljük, hogy az egyesítendő anyagokat erősen hűtjük, vagy a chlorozandó savat benzollal, chloroformmal, petroleuméterrel, vagy phosphoroxychloriddal hígítjuk.

A reakció alkalmával melléktermékként keletkezett phosphoroxychloridot és sósavat a savchloridtól úgy választjuk el, hogy vagy rendes légnyomás alatt, vagy ritkított térben ledestilláljuk.

Melegítéssel szemben túlérzékeny és petroleuméterben oldhatatlan savchloridokat az oxychloridtól úgy különíthetjük el, hogy az oxychloridot petroleuméterrel oldjuk ki.

Keton- és aldehidsavak chloridjainak előállítására az e csoportokra nem ható thionylchloridot alkalmazhatjuk. Ennek használatánál a finoman porrá tört, vagy folyékony savat 3—5-szörös mennyiségű thionylchloriddal elegyítjük s a reakció teljessé tételére enyhén melegítjük. A reakció befejeződése után a fölös thionylchloridot a savchloridtól vákuumban végzett frakcionált desztillálással választjuk el.

Az e módszerek valamelyikével előállított s kellően elkülönített savchloridokat az alkoholba vagy becsepegtetjük s az elegyet, hogy a reakció teljes legyen, vízfürdőn addig forraljuk, míg a sósavfejlődés tart, vagy az alkoholoknál a 70-ik oldalon bővebben tárgyalt *Claisen*-féle módszert alkalmazzuk. Lehetséges ezenkívül az összetett étereket aként is előállítani, hogy a savchloridokat fölös alkoholban oldott nátriumalkoholátba csepegtetjük. A nátriumalkoholát helyett használhatjuk az alkoholnak fölös pyridinben való oldatát is.

Az összetett éterekké való átalakításra felhasználható továbbá a halogénalkyllel, dialkylsulfáttal, savanyú alkylsulfáttal, továbbá a diazomethánnal végezhető eljárás is. Ezeknél az ezüst, ólom, kálium- és nátriumsókat alkalmazzuk. A vizsgálat sikere érdekében ezeket mennél tökéletesebben ki kell szárítani.

Az eként előállított összetett étereket választó tölcserben különítjük el a nemsavas anyagoktól s közvetlen mérleghetjük.

VII. Meghatározás nehezen oldódó sók előállításával.

Lehet végül a carbonsavakat mennyiségileg aként is meghatározni, hogy a) oldataikat fémhydroxidok oldataival elegyítjük, vagy b) alkálifém, vagy egyéb jól oldódó sóik oldatát, oly fémsókkal elegyítjük, a melyekkel cserebomlás útján keletkező származékaik a közös oldószerben oldhatatlanok, midáltal leválasztva, a szokásos módon előkészítve, mérlegezhetők.

A meghatározás kivitele céljából felhasználhatjuk a 206-ik oldalon ismertetett *Hesse*-féle módszert, avagy a carbonsavakat vízben oldva, baryumhydroxiddal elegyítjük. Lehet akként is eljárni, hogy a carbonsavak vizes, avagy alkoholos stb. oldatainak káli- avagy nátronlúggal pontosan közömbösített oldatát, valamely nehéz fémsó, p. o. ezüstnitrát, ólomacetát, higanychlorid, rézszulfát stb. oldatával elegyítjük, a kivált csapadékot pedig lemért *Goosch*-féle tégelyen gyűjtjük, kimossuk, kiszárítjuk s mérlegezzük.

Egy cm^3 hidrogénnek milligrammokban kifejezett súlya
A higanyoszlopnak 0° -ra való redukálása czéljából a barometer állásból
3 mm.-t

Baro- meter állása mm.	10 C° mg.	11 C° mg.	12 C° mg.	13 C° mg.	14 C° mg.	15 C° mg.	16 C° mg.
700	0·07851	0·07816	0·07781	0·07746	0·07711	0·07675	0·07639
702	0·07874	0·07839	0·07804	0·07769	0·07733	0·07697	0·07661
704	0·07896	0·07861	0·07826	0·07791	0·07756	0·07720	0·07684
706	0·07919	0·07884	0·07848	0·07813	0·07778	0·07742	0·07706
708	0·07942	0·07907	0·07871	0·07836	0·07800	0·07774	0·07729
710	0·07964	0·07929	0·07893	0·07858	0·07823	0·07787	0·07750
712	0·07987	0·07952	0·07917	0·07881	0·07845	0·07809	0·07772
714	0·08009	0·07975	0·07939	0·07903	0·07868	0·07832	0·07795
716	0·08032	0·07997	0·07961	0·07924	0·07890	0·07854	0·07817
718	0·08055	0·08019	0·07984	0·07948	0·07912	0·07876	0·07840
720	0·08078	0·08043	0·07893	0·07971	0·07935	0·07899	0·07862
722	0·08101	0·08065	0·08029	0·07993	0·07957	0·07921	0·07884
724	0·08123	0·08087	0·08052	0·08016	0·07979	0·08943	0·07907
726	0·08146	0·08110	0·08074	0·08038	0·08002	0·07965	0·07929
728	0·08169	0·08133	0·08097	0·08061	0·08024	0·07987	0·07951
730	0·08191	0·08156	0·08120	0·08083	0·08047	0·08010	0·07973
732	0·08215	0·08179	0·08142	0·08106	0·08069	0·08032	0·07995
734	0·08237	0·08201	0·08164	0·08129	0·08091	0·08055	0·08018
736	0·08259	0·08224	0·08187	0·08151	0·08114	0·08077	0·08040
738	0·08282	0·08246	0·08209	0·08173	0·08136	0·08099	0·08062
740	0·08305	0·08269	0·08233	0·08196	0·08158	0·08122	0·08084
742	0·08328	0·08291	0·08255	0·08218	0·08181	0·08144	0·08106
744	0·08351	0·08314	0·08277	0·08240	0·08203	0·08166	0·08129
746	0·08373	0·08337	0·08300	0·08263	0·08226	0·08189	0·08151
748	0·08396	0·08360	0·08322	0·08286	0·08248	0·08211	0·08173
750	0·08419	0·08382	0·08344	0·08308	0·08270	0·08234	0·08195
752	0·08441	0·08404	0·08368	0·08331	0·08293	0·08256	0·08218
754	0·08464	0·08428	0·08390	0·08353	0·08315	0·08278	0·08240
756	0·08487	0·08450	0·08413	0·08376	0·08338	0·08301	0·08262
758	0·08510	0·08472	0·08435	0·08398	0·08360	0·08323	0·08285
760	0·08533	0·08496	0·08458	0·08420	0·08382	0·08345	0·08307
762	0·08555	0·08518	0·08481	0·08443	0·08405	0·08367	0·08329
764	0·08578	0·08541	0·08503	0·08465	0·08428	0·08389	0·08352
766	0·08601	0·08563	0·08525	0·08487	0·08450	0·08412	0·08374
768	0·08624	0·08586	0·08549	0·08511	0·08473	0·08434	0·08396
770	0·08646	0·08608	0·08571	0·08533	0·08495	0·08456	0·08418

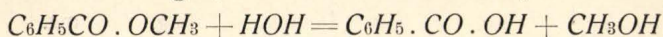
700—770 mm. barometer állás és 10—24° C hőmérsék között.

T = 10—12° C-ig 1 mm.-t; T = 13—19° C-ig 2 mm.-t; T = 20—25° C vonjunk le.

17 C° mg.	18 C° mg.	19 C° mg.	20 C° mg.	21 C° mg.	22 C° mg.	23 C° mg.	24 C° mg.
0·07603	0·07567	0·07529	0·07493	0·07455	0·07417	0·07380	0·07340
0·07625	0·07588	0·07552	0·07515	0·07477	0·07439	0·07401	0·07362
0·07647	0·07610	0·07574	0·07537	0·07499	0·07461	0·07422	0·07383
0·07670	0·07633	0·07595	0·07559	0·07521	0·07483	0·07444	0·07405
0·07692	0·07655	0·07618	0·07581	0·07543	0·07505	0·07466	0·07427
0·07714	0·07677	0·07640	0·07603	0·07565	0·07527	0·07487	0·07449
0·07736	0·07699	0·07662	0·07625	0·07587	0·07548	0·07509	0·07470
0·07759	0·07722	0·07684	0·07646	0·07608	0·07570	0·07531	0·07492
0·07781	0·07743	0·07706	0·07668	0·07630	0·07592	0·07553	0·07513
0·07802	0·07765	0·07728	0·07690	0·07652	0·07614	0·07574	0·07535
0·07825	0·07788	0·07749	0·07712	0·07674	0·07635	0·07596	0·07557
0·07847	0·07809	0·07772	0·07734	0·07696	0·07657	0·07618	0·07579
0·07869	0·07831	0·07794	0·07756	0·07718	0·07679	0·07640	0·07600
0·07891	0·07854	0·07816	0·07778	0·07740	0·07701	0·07661	0·07621
0·07913	0·07876	0·07838	0·07800	0·07762	0·07723	0·07683	0·07643
0·07936	0·07898	0·07860	0·07822	0·07784	0·07744	0·07705	0·07665
0·07958	0·07920	0·07882	0·07844	0·07805	0·07766	0·07727	0·07687
0·07980	0·07942	0·07904	0·07866	0·07827	0·07788	0·07748	0·07708
0·08002	0·07964	0·07926	0·07888	0·07849	0·07810	0·07770	0·07730
0·08024	0·07986	0·07948	0·07910	0·07871	0·07831	0·07792	0·07752
0·08047	0·08009	0·07970	0·07932	0·07893	0·07853	0·07813	0·07774
0·08069	0·08030	0·07992	0·07954	0·07915	0·07875	0·07835	0·07795
0·08091	0·08053	0·08014	0·07976	0·07937	0·07897	0·07857	0·07817
0·08113	0·08075	0·08036	0·07998	0·07959	0·07919	0·07879	0·07838
0·08135	0·08097	0·08058	0·08020	0·07981	0·07940	0·07900	0·07860
0·08158	0·08119	0·08080	0·08042	0·08002	0·07962	0·07922	0·07881
0·08180	0·08141	0·08102	0·08063	0·08024	0·07984	0·07944	0·07903
0·08202	0·08163	0·08124	0·08085	0·08046	0·08006	0·07966	0·07925
0·08224	0·08185	0·08146	0·08107	0·08068	0·08028	0·07987	0·07947
0·08246	0·08207	0·08168	0·08129	0·08090	0·08050	0·08009	0·07968
0·08269	0·08229	0·08190	0·08151	0·08112	0·08071	0·08031	0·07990
0·08291	0·08251	0·08212	0·08173	0·08134	0·08093	0·08052	0·08012
0·08313	0·08273	0·08234	0·08195	0·08155	0·08115	0·08074	0·08033
0·08335	0·08295	0·08256	0·08217	0·08177	0·08137	0·08096	0·08055
0·08357	0·08318	0·08278	0·08239	0·08199	0·08158	0·08118	0·08076
0·08380	0·08341	0·08301	0·08261	0·08221	0·08180	0·08139	0·08098

Az összetett éterek mennyiségi meghatározása.

Az összetett éterek mennyiségi meghatározása legegyszerűbben elszappanosítás útján történhetik. E vegyületek ugyanis elszappanosító anyagok, nevezetesen lúgok, de savak behatására is,

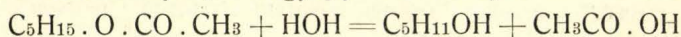


vizet vesznek fel, miközben az őket alkotó savakká és alkoholokká bomlanak szét.

A) Gyakorlati szempontból célszerűbb elszappanosító anyagokat, lúgokat alkalmazni, mert ezek az elszappanosításnál létesült savakkal sók képződése közben egyesülnek és ígyképpen a rendszerből eltávolodnak. Ha tehát az elszappanosítást valamely ismert töménységű lúg ismert mennyiségével végezzük, az elszappanosítás befejeztével az eltűnt lúg mennyiségéből az összetett éterek mennyisége kiszámítható.

A vizsgálat kivitele céljából következőképpen járunk el: visszafolyós hűtővel ellátott lombikba a meghatározandó anyagból 0.2—1 g. mennyiséget bemérünk, 10 cm³ alkohollal és mintegy 10—25 cm³ N/10 alkoholos káli-lúggal elegyítjük. A készüléket azután bedugva vízfürdőn 1/2—1 óráig forraljuk. Ez idő eltelte után a készüléket a fürdőről eltávolítva, vízzel 100 cm³-re hígítjuk, 1—2 csepp alkoholos phenolphtalein-oldattal elegyítjük és N/10 savval visszatitráljuk. Időközben meghatározzuk az elszappanosításra használt N/10 lúg titerét, miután a két mérés közötti különbözetből az elszappanosításra felhasznált lúg mennyiségét kapjuk, miből az összetett éter mennyisége a fenti egyenlet alapján kiszámítható.

B) Az eczetsav összetett étereinek s hozzá hasonlóan az alacsonyabb zsírsavak származékainak mennyiségi meghatározására jól használható a Wenzel-féle módszer is, melynél az átalakítást kénsavval (66%) végezzük s a felszabadult eczetsavat s homologjait a reakciós rendszerből ledestilláljuk, összegyűjtjük és titráljuk



A reakcióhoz rendszerint két rész kénsavból s egy rész vízből álló elegyet alkalmazunk; ennél higabbat csak akkor, ha azt tapasztalnók, hogy a kénsav a szerves anyagot kéndioxid fejlődése közben megtámadja.

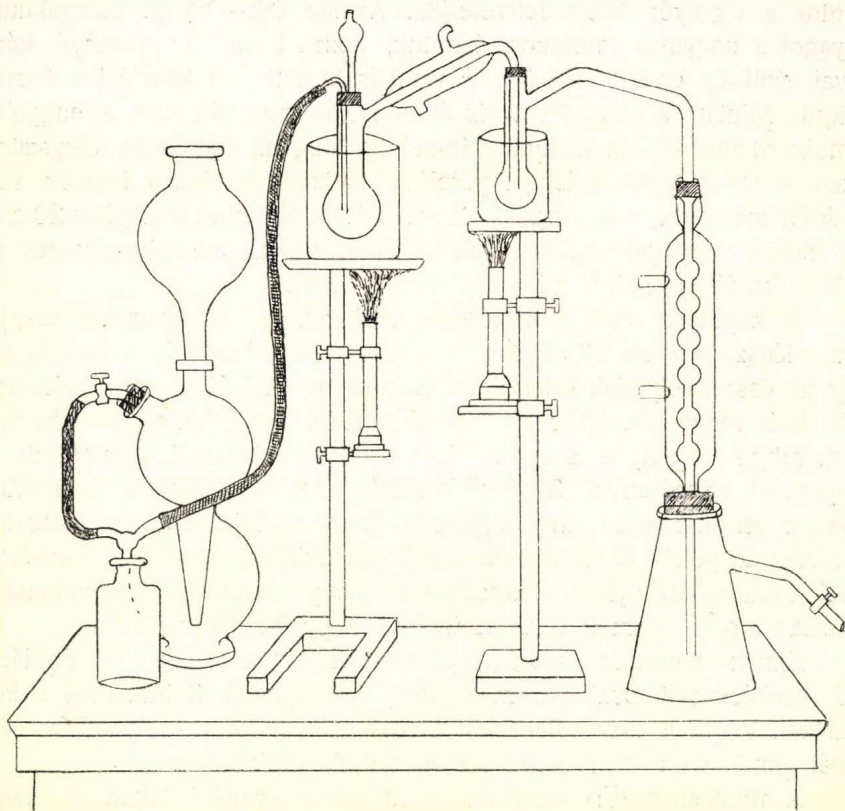
Kéntartalmú anyagokat megfelelő mennyiségű cadmiumsulfáttal, (0.3—0.5 g.) halogéneket tartalmazó vegyületeket pedig ezüstsulfáttal elegyítjük, az esetlegesen fejlődő hidrogénsulfid, illetőleg halogénhidrogénsav megkötésére.

Ha a vizsgálandó anyag ként is tartalmaz, kénsav hatására hidrogénsulfid fejlődhetik.

Ezt megakadályozhatjuk, ha az átalakítandó éterhez a kénsav hozzáöntése előtt, elegendő mennyiségű szilárd cadmiumsulfátot teszünk.

A halogéneket tartalmazó vegyületekből esetlegesen fejlődő halogénsavakat hasonló módon ezüstsulfáttal köthetjük meg.

A módszer kiviteléhez használt készüléket az 54. számú rajz értékíti. A nagyobb, mintegy 300 cm.-es gömbölyű fenekű lombikot két-furatú gummidugó zárja. A dugó egyik furatában a lombik fenekéig



54. rajz.

érő s a dugó fölött derékszögben meghajlított, a vákuumdesztilláció céljára szolgáló erősfalú kapilláris cső van elhelyezve, míg a másik furatba csepegtető tölsér illik, melynek alsó, kihuzott vége 2 cm.-rel nyúlik a lombik nyakához ferdén felfelé eső irányban odaforrasztott elvezető cső alá. Ezen elvezető cső 10 cm. hosszú hűtővel van ellátva és visszafolyós hűtő gyanánt szerepel. További folytatásában a cső lefelé hajlik s egy kisebb, gömbölyű fenekű frakcionáló lombik közepén végződik. Ezt a második, 50—70 cm. úrtartalmú lombikot üveg-

gyöngyökkel töltjük meg s az áthaladó gőzök mosására szolgál. A nyakához forrasztott elvezető csövön át a gőzök végre függőlegesen álló golyós hűtőbe kerülnek, melynek alsó vége kaucsukdugón át, $\frac{3}{4}$ liter űrtartalmú szívópalaczk fenekéig ér. Ez a szívópalaczk a kálilúg befogadására szolgál és csapos üvegcső közvetítésével a légszivattyúval áll összeköttetésben.

A meghatározást azzal kezdjük, hogy a szívópalaczkba az előre számítottnál valamivel több, de ismert mennyiségű és titerű kálilúgot töltünk s a golyós hűtőt felszereljük. Azután 0.2—0.4 g. vizsgálandó anyagot a nagyobb lombikba teszünk, hozzá 3 cm^3 2:1 arányú kén-savat, szükség esetén még 3 cm^3 vizet is öntünk s a készüléket összeállítjuk. Miután a hűtőkön a víz átáramlását megindítottuk, a nagyobb lombik vízfürdőjét melegítjük mindaddig, míg az átalakulás megszűnt. Ekkor a meleg vizet hideggel pótoljuk s közben a kisebb lombik vízfürdőjét melegítve, a csepegtető tölcserén át az elbontott tömeghez 20 cm^3 oly oldatot csepegtetünk, melynek literében 100 g. metaphosphorsav és 450 g. kristályos nátriumphosphat van feloldva.

A kapilláris csövet hidrogénfejlesztővel, a szívópalaczk csapját pedig légszivattyúval kötjük össze s vákuumban mindaddig desztillálunk, míg az összes folyadék átdestillált és a lombik faláról a száraz sötömeg már le-le repedezik. Ekkor a készülék teljes kimosása végett elzárjuk a szivattyú csapját, a nagyobb lombik alól a vízfürdőt eltávolítjuk, a csepegtető tölcserén át 20 cm^3 kiforralt vizet bocsátunk a lombikba. Közben természetesen arra figyelünk, hogy a lombikból a választótölcserén át, gőzök el ne illanhassanak. Az ekként a lombikba bocsátott vizet vákuumban újólág átdestilláljuk, hogy a lombikba visszamaradt eczetsav utolsó nyomait is átdestilláljuk a gyűjtőedénybe.

Ennek megtörténte után a szivattyú csapját elzárjuk s a kapilláris cső szorítócsapját óvatosan megnyitva, hidrogénnel töltjük meg a készüléket. Végre a szívópalaczkból kivesszük a hűtőt, a folyadékba ért végét gondosan visszamoszuk s megkezdjük a titrált.

A titráláshoz $N/10$ oldatokat s indikátor gyanánt lakmuszt, vagy phenolphtaleint használhatunk. Első esetben az eczetsavmeghatározást magában a szívópalaczkban is elvégezhetjük; ennek megtörténte után az oldatot megsavanyítva és keményítőoldattal elegyítve, $N/10$ jóddoldattal az esetleg keletkezett kénessavat is meghatározhatjuk. A phenolphtalein ellenben maga is jódot vesz fel, miért is ha ezt az indikátort alkalmazzuk, a desztillátumot két részre kell osztanunk s egyik részben az összes savat, a másikban meg a kénessavat fogjuk meghatározni.

Arról, vajjon az átalakítás tökéletes volt-e, akként győződhetünk meg, hogy ha a készülékből az összes eczetsavat már ledestilláltuk és megtitráltuk, az átalakításra használt lombikba, az első esethez

hasonlóan újabb 3 cm³ kénsavat teszünk és a lombikot 3 órán át 120 C°-on hevítjük. (Glicerinfürdő segítségével.)

Ha az átalakulás már első ízben tökéletes volt, az oldatot nátrium-phosphattal közömbösítve, a desztillatumban ecetsavat kapunk nem szabad.

Az eredmény kiszámítása a

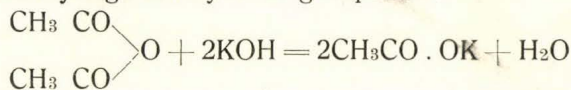
$$p = V_0 \frac{M_x}{10,000}$$

egyenlet alapján történik, melyben p a meghatározandó anyagmennyiség, V_0 a keletkezett ecetsav közömbösítésére felhasznált $N/10$ lúg cm³-einek száma, M_x az anyag molekulásúlya.

A savanhydridek mennyiségi meghatározása.

A savanhydridek mennyiségét ugyancsak elszappanosítással határozhatjuk meg. Lúgok hatására sók keletkeznek. Savakkal főzve, a víz elemeinek közreműködésével, savhydrátok keletkeznek.

Czélyszerűbb lúgot használni, mert a lúg az elszappanosított savval egyesülvén, mennyisége könnyen megállapítható.



Szükséges oldatok.

1. $N/10$ alkoholos vagy vizes káliumhydroxidoldat;
2. $N/10$ sósavoldat;
3. alkoholos phenolphtaleinoldat.

A vizsgálat végrehajtása.

E célból a meghatározandó anyagból 0.2—1.0 g.-ot visszafolyós hűtővel ellátott lombikba mérünk. 10 cm³ alkohollal felhígítjuk, 10—25 cm³ $N/10$ lúggal elegyítjük és vízfürdőn $1/2$ —1 óra hosszat forraljuk. Ez után a lombikot a vízfürdőről levesszük, vízzel 100 cm³-re felhígítjuk, 1—2 csepp phenolphtaleinnel megfestjük és a fölösleges lúgot $N/10$ savval visszatitráljuk. Időközben az elszappanosításra használt alkálifémhydroxidoldat titerét kell megállapítani.

Az eredmény (az anyag mennyisége „ p ”) a

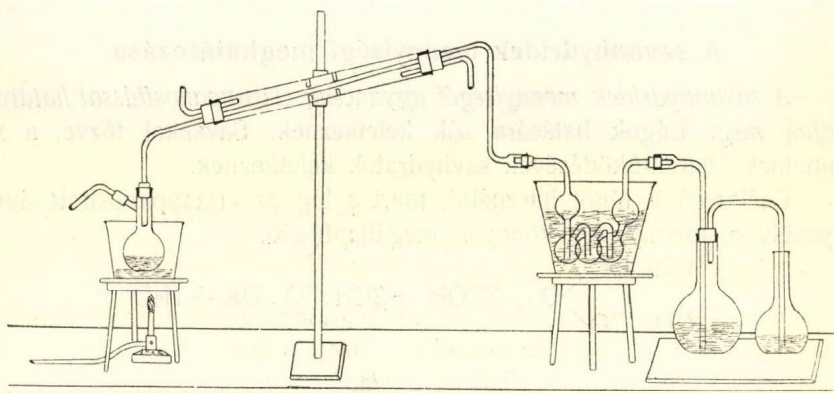
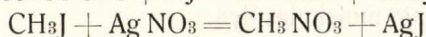
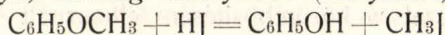
$$p = V_0 \frac{M_x}{20,000}$$

egyenlet szerint számítható ki, melyben „ V_0 ” az elszappanosításra felhasznált $N/10$ alkálifémhydroxidoldat cm³-einek számát, „ M_x ” az anyag molekulásúlyát jelenti.

A methyléterek (aethyl és propyléterek) mennyiségi meghatározása.

A Zeisel-féle hidrogénjodidos módszer.

A methyléterek mennyiségi meghatározása hidrogénjodiddal azon alapszik, hogy az ily éterek methoxyl (aethoxyl, propoxyl) csoportja hidrogénjodiddal methyl (aethyl, propyl) jodiddá alakul át, mely alkalmas edényben összegyűjtve, ezüstnitráttal cserebomlás útján ezüstjodiddá változik. Az ezüstjodid minden molekulája egy-egy molekula methoxylt (aethoxylt, propoxylt) illetőleg methylétert (aethylétert, propylétert) jelez.



55. rajz.

Szükséges anyagok:

- 1.70—1.72 fajsúlyú hidrogénjodidsav.
- Ezüstnitrátoldat, mely úgy készül, hogy két rész ezüstnitrátot öt rész vízben oldunk és ezt az oldatot 45 cm³ alkohollal hígítjuk fel. Az oldatot sötétben kell tartani s használat előtt meg kell szűrni. Cél-szerű azonkívül 1—2 csepp salétromsavval megsavanyítani.

A módszer alkalmazására czélszerű készülék részei: A bontólombik, melynek oldalt gázvezető csöve van, ebbe hűtő cső illik, melyben 40—50 fokos, aethyl- és propyléterek esetén 80—90 C⁰-os víz kering. A hűtő felső vége Geisler-féle káliumhydroxidos készülékkel közlekedik, melyben $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ g. finoman eloszlott alakatlan phosphor van. A kísérlet alatt ez az edény 50—60 C⁰-ú vízben áll, hogy a rajta átmenő methyljodid eltávolodjék. Ez a rész arra való, hogy a methyljodidgőzökkel átragadt jódot és hidrogénjodidot elnyelje. E mosókészülék alkoholos ezüstnitráttal megtöltött és mintegy 80 cm³ űrtartalmú lombikkal áll összeköttetésben, mely után még egy, ugyancsak ezüstnitráttal megtöltött, biztosító lombik következik.

A módszer kivitele: mindenekelőtt a készüléket az 55. számú rajzon feltüntetett módon összeállítjuk, meggyőződünk róla, hogy a készülék zár-e, azután az elnyelőedénybe beöntjük az ezüstnitrátoldatot, még pedig az elsőbe mintegy 25, a másodikba 10—15 cm³-t. Ezek után a vizsgálandó anyagból a bontólombikba 0·2—0·3 g. anyagot mérünk le. 10 cm³ hidrogénjodidot rétegezzük rá, a hűtőn az 50—60°-ra felmelegített vizet keresztülflowatjuk, azután a bontólombik és a Geisler-féle készülék alatt a lángzókat meggyújtjuk és a készüléken széndioxid-áramot bocsátunk keresztül. A hidrogénjodid-sav felforrása után, néhány pillanat múlva látjuk, hogy az ezüstnitrátoldat megzavarosodik. Ha a kísérletet helyesen végzzük, a második lombikban zavarodást látni nem szabad. A forralást kb. 2 óra hosszat kell folytatni. A végső pont arról ismerhető fel, hogy az ezüstnitrátoldatban keletkező csapadék felett a folyadék megtisztul és azután a zavarodás megszűnik. Ekkor e készüléket szétszedhetjük. Az elnyelőedények tartalmát egybeöntjük, mintegy tízszeres mennyiségű vízzel hígítjuk és az oldatból a kiváltképpen ezüstjodidot a szokásos eljárással határozzuk meg.

Könnnyen illanó anyagokat kicsiny üvegcsövecskékben mérünk le és a reakciós lombik dugóján átvezetett üvegrúddal a zárt készülékben törjük el az üvegcsövecskét.

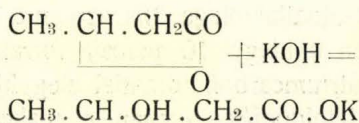
A meghatározandó anyag (p) a milligrammban (V₀) kifejezett ezüstjodid súlyából az anyag molekulásúlya (M_x) alapján a

$$p = V_0 \frac{M_x}{134,800}$$

egyenlet segítségével határozható meg.

A laktonok mennyiségi meghatározása.

A laktonok is éppen úgy határozhatók meg, mint az összetett éterek és a savanhydridek. Ugyanis a laktonok, akár lúgok, akár savak hatására. oxysavakká alakulnak a következő egyenlet értelmében:



Lúgokkal természetesen az oxysav sója keletkezik.

A módszert teljesen úgy alkalmazzuk, mint az összetett étereknél és a savanhydrideknél.

A laktonok súlyát (p)

$$p = V_0 \frac{M_x}{10,000}$$

egyenlet szerint számítjuk ki. Ebben V₀ a reakcióhoz használt N/10 lúg cm³-jeinek a száma, „M_x“ pedig a lakton molekulásúlya.

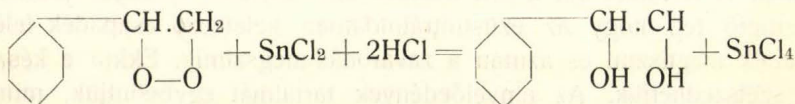
A peroxidok mennyiségi meghatározása.

A peroxidok mennyiségének meghatározására két módszerünk van. Az egyik

1. Pechmann és Vanino módszere, a másik
2. Baeyer és Villiger eljárása.

1. Meghatározás Pechmann és Vanino módszerével.

Ha valamely peroxidot főlegben használt, ismert térfogatú és titerű savanyú stannochlorid-oldattal elegyítünk, akkor a



egyenlet szerint a stannochlorid részben stannichloriddá alakul, míg a reakcióban részt nem vett részlet, jóddal titrimetriás módszerrel meghatározható.

Kémszerek:

1. Stannochloridoldat, melyet úgy készítünk, hogy 150 g. ónt tömény sósavban oldunk, az oldatot bepárologatjuk, 50 cm³ sósavval elegyítjük és megszűrve egy literre egészítjük ki;
2. jóddat körülbelül $N_{/10}$ titerrel;
3. nátriumcarbonat-oldat, egy liter oldatban 90 g. nátriumcarbonat és 120 g. Seignette-só;
4. keményítőoldat.

A meghatározás végrehajtása. A vizsgálandó anyagból 0.2—0.3 g. mennyiséget kicsiny (mintegy 100 cm³-es) gázvezetőcsővel felszerelt lombikba mérünk, melyet mintegy 10 cm³ vízzel s 25 cm³ ismert titerű savanyú stannochlorid-oldattal rétegezzünk, azután a lombikot széndioxiddal megtöltjük s vízfürdőn mintegy 10 perczig forralunk. Most az oldatot lehűtjük és annyi nátriumcarbonat-oldattal elegyítjük, hogy a kezdetben keletkező csapadék feloldódjék; ezután a reakcióban részt nem vett stannochloridot $N_{/10}$ jóddal, keményítő jelenlétében, visszamérjük.

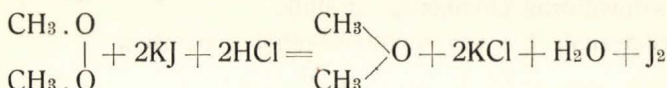
Az eredményt a

$$p = V_0 \frac{M_x}{10,000}$$

egyenlet alapján számítjuk ki, melyben „p” a keresett anyag súlya, „V₀” a redukálásra alkalmazott $N_{/10}$ töménységű stannochlorid-oldat cm³-einek száma, „M_x” pedig a vizsgált anyag molekulásúlya.

2. Meghatározás Baeyer és Villiger módszerével.

Ez a módszer a peroxidoknak ama sajátságán alapszik, hogy a káliumjodid megsavanyított oldatából



egyenlet szerint jódot szabadítanak fel, melyet nátriumthiosulfáttal mérhetünk.

Szükséges oldatok:

1. 10%-os káliumjodidoldat;
2. sósav;
3. $N/10$ nátriumthiosulfátoldat;
4. frissen készült keményítőoldat.

A vizsgálandó anyagból 0.2—0.3 g.-ot lemérünk 100—150 cm³-es, beköszörült dugóval ellátott lombikba, azután 10 cm³ 10%-os káliumjodidoldattal s 1 cm³ sósavval elegyítjük; majd sötét helyen 24 óráig állni hagyjuk, azután az oldatot 1—2 csepp keményítőoldattal elegyítjük és a kivált jód $N/10$ nátriumthiosulfáttal titráljuk.

Ugyanakkor 10 cm³ sósavval megsavanyított káliumjodidoldatból az önmagától kivált jód mennyiségét is meg kell állapítani és számításba venni.

Az eredmény kiszámítása a

$$p = (V_0 - V_x) \frac{M_x}{20,000}$$

egyenlet alapján történik, hol „ V_0 ” a kiváltott jód $N/10$ töménységű oldat cm³-ben kifejezett mennyiségét, „ M_x ” az anyag molekulásúlyát, „ V_x ” pedig az ugyanakkor meghatározott és önmagától kiváltott jód $N/10$ töménységű oldat cm³-ben kifejezett mennyiségét jelenti.

Az aminovegyületek mennyiségi meghatározása.

A) Elsőrendű aliphás aminok.

Ezeknek mennyiségét

1. a titrálással,
2. a nehezen oldódó sóik kiválasztásával,
3. a salétromossavas módszerrel,
4. a nitrosylchloridos eljárással
5. és a magnesiummethylijodidos módszer szerint határozhatjuk meg.

1. Mennyiségi meghatározás savval végzett titrálás útján.

Miként a 128. sz. oldalon közltekől ismeretes, az aminok savakkal sókká egyesülnek. Ez a reakció alkalmas módosítással felhasználható az aminok mennyiségének meghatározására.

E célból a vizsgálandó anyagból 0.2—0.3 g.-nyit, 30—50 cm³ vízben oldunk, avagy finoman elosztunk, majd valamely indikátorral, lakmuszszal, vagy rosolsavval stb. elegyítve, N/10 sósavval, vagy kén-savval a színváltozás előállásáig titráljuk.

A felhasznált N/10 sav mennyiségéből a bázist a

$$p = V \frac{M_x}{10,000}$$

egyenletből határozhatjuk meg, hol „p” a keresett anyag mennyiségét, „V” a felhasznált N/10 sav cm³-einek számát, „M_x” pedig a meghatározandó anyag molekulásúlyát jelenti.

Úgy is eljárhatunk, hogy a bázist vizes oldatban, vagy vízben szétosztatva, főlős N/10 savval elegyítjük és a főlösleget visszatitráljuk.

2. Mennyiségi meghatározás nehezen oldódó sók alakjában.

Az aminok, hasonlóan az ammoniához, vagy más szervetlen bázisokhoz, a savaknak tekintélyes csoportjával oldhatatlan csapadékokat létesítenek, melyeket mennyiségi meghatározásukra is felhasználhatunk.

Különbözőképpen járhatunk el. Az egyik eljárás szerint: a szerves bázisból (kb. 0.5—1 g.-ot) valamely közömbös, szerves oldószerben, például benzínben, benzolban, chloroformban, széntetrachloridban, éterben stb.-ben oldjuk (az oldószer lehet 50—100 cm³), majd száraz sósavgázzal telítjük.

A kivált csapadékot Gooch-féle tégelyben összegyűjtjük, éterrel, chloroformmal kimossuk, alacsony hőfokon kiszárítjuk s mérlegezzük.

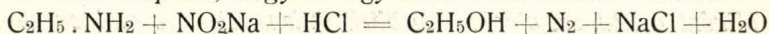
Eljárhatunk úgy is, hogy az éteres oldatot erősen hűtött éterrel elegyítjük, majd a kivált csapadékot mérlegezésre előkészítjük.

Vízben oldódó szerves bázisokat legjobb phosphorwolframsavval, avagy phosphormolybdénsavval leválasztani. E végett a leválasztandó anyag híg, vizes oldatát (kb. 1%-os oldatból 20—25 cm³-t) kénsavval megsavanyítjuk, ezután phosphorwolframsavas nátrium 10%-os vizes oldatával addig elegyítjük, míg pelyhes csapadék keletkezik. A főlösleget kerülni kell, mert egyes bázisok feloldódhatnak. A csapadékot Gooch-féle tégelybe gyűjtjük, kevés savas vízzel kimossuk és mérlegezzük.

Némelyeket lehet platinachloriddal, aranychloriddal stb.-vel is leválasztani és tovább úgy eljárni, mint az ammoniumnak, vagy káliumnak mennyiségi meghatározásánál.

3. A salétromossavas módszer.

Ez azon alapszik, hogy a vegyületek salétromossav hatására



egyenlet szerint nitrogén fejlődése közben, alkoholokká alakulnak. A fejlődő nitrogén mennyiségéből következtethetünk az amin mennyiségére.

A meghatározáshoz a következő kémszerek szükségesek:

1. széndioxid;
2. $N/1$ kénsav, vagy sósav;
3. $N/1$ kálium- vagy nátriumnitritoldat;
4. 3%-os káliumpermanganátoldat, 1%-os kálium- vagy nátriumhydrocarbonáttal;
5. 1·4 sűrűségű kálium- vagy nátriumhydroxid.

A kísérlethez szükséges készülék részei: egy 80—100 cm³ űrtartalmú bontólombik, a melyet háromfuratú dugó zár el. A dugó első furatán át, a lombik fenekéig érő, hajszálcsovét kihúzott gázvezetőcső nyulik; a második furatban a lombik fenekéig érő s felfelé hajlított választótölcsér, a harmadik furatban pedig a dugó alatt közvetlenül végződő gázvezetőcső van. Ez utóbbi kétszer derékszögben hajlítva a tömény ferrosulfátoldattal megtöltött 100—150 cm³-es lombik fenekéig ér. Ez a lombik alkalmasan hajlított cső segítségével Liebig-féle tekés készülékkel közlekedik, a melyben az előbb leírt módon készült káliumpermanganátoldat van. E tekés cső össze van kötve a tömény (1·4 g. fajsúlyú) lúggal töltött azotométerrel.

A kísérleteket következőleg hajtjuk végre: a bontólombikba 15 cm³ $N/1$ kénsavat vagy sósavat töltünk, a vizsgálandó anyagból pedig körülbelül 0·1—0·5 g.-ot; azután a készüléket egybeállítjuk, a választótölcsért vízzel megtöltjük, meggyőződünk kifogástalan zárásáról, majd a benne levő levegőt széndioxiddal eltávolítjuk. Mihelyt a készülékből a levegő eltávozott s a mérőcsőből az összegyűlt levegőt a káliumhydroxidot tartalmazó edény fölemelésével kiűztük, a széndioxidgázfejlesztést megszüntetjük és a választótölcséren át a vizsgálandó anyagra fúvólabda segítségével 15 cm³ $N/1$ kálium- vagy nátriumnitritoldatot szorítunk be. A nitrogénfejlődést vízfürdön való melegítéssel segítjük elő. Ha a nitrogénfejlődés megszűnt, a nitrogént széndioxiddal szorítjuk át a mérőcsőbe,¹ a széndioxidot a káliumhydroxidoldat körülbelül egy órai állás közben teljesen elnyeli; azután hagyjuk a gázt legalább 12 óra hosszat tömény ferrosulfátoldattal érintkezni, hogy a nitrogénoxidációs terméket elnyelje; azután leolvassuk a térfogatot. Az észlelt gáztérfogathoz a függelékben levő tábla segítségével kiszámítjuk a szabályos térfogatot s ebből következtetünk az aminovegyület súlyára (p), a

$$p = V_0 \frac{M_x}{22568}$$

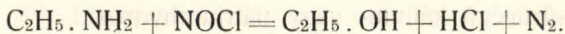
egyenlet alapján. „V₀” a nitrogén szabályos térfogata cm³-ben, „M_x” pedig a molekulásúly.

¹ Az eljárást lásd bővebben a 28. sz. oldalon.

4. Meghatározás nitrosylchloriddal.

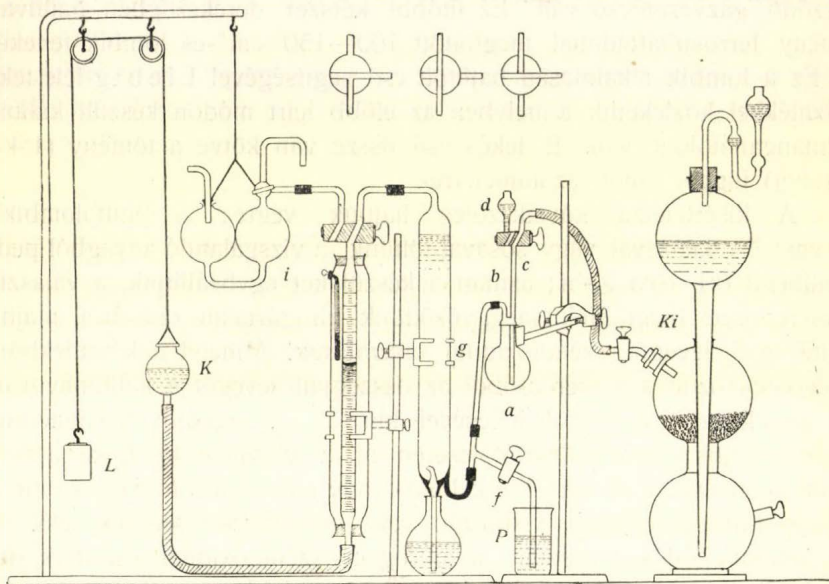
(Stanek módszere.)

A nitrosylchlorid az elsőrendű aliphás aminokra, valamint aminosavakra, a salétromossavhoz hasonlóan, nitrogénfejlődés közben hat a következő egyenlet értelmében:



Szükséges anyagok:

1. Nitrosylchloridoldat; 2. széndioxid; 3. tömény alkalifémhydroxid-oldat az azotométer megtöltésére; 4. 10%-os alkalifémhydroxidoldat káliumpermanganáttal telítve, a gázbüretta megtöltésére; 5. konyhasó.



56. rajz.

A Nitrosylchloridoldatot a következőképpen állítjuk elő: Hengeres üvegbe — melynek fenekéig csepegtető-tölcsér ér — lemérünk 100 cm³ tömény sósavat; a csepegtető-tölcséren át óvatosan bebocsátunk 20 cm³ 40%-os nátriumnitritoldatot. Az erőyes gázfejlődés megszűnése után a narancsvörösre vált oldatot leöntjük a kivált konyhasóról s jól záró palaczkba öntjük. Ez az oldat vízzel hígítva könnyen elbomlik, de tömény konyhasóoldattal bomlás nélkül hígítható.

A készülék berendezése a 56. sz. rajzon látható. A reakció kivitelére szolgál a körülbelül 80 cm³-es a bontó lombik; ezt beköszörült üveg dugó zárja, melybe két üvegcső illik: c a lombik fenekéig ér s alkalmas kettős vezetékű üvegcsapon át egyrészt a széndioxidot fejlesztő

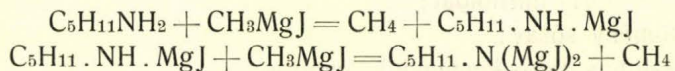
Kipp-féle készülékkel, *Ki* másrészt csepegtető tölcsérrel *d* köthető össze. A *b* cső közvetlen a dugó alatt végződik s arra való, hogy a reakció alkalmával fejlődő gázokat a *g* elnyelő edénybe juttassa, másrészt *f* oldalcsap révén vízzel telt üvegpothárba *P* torkollik; a *g* elnyelő edény fent hajszálcsőbe szűkül, mely a vízzel töltött bürettával közlekedik és alul a nyomáskiegyenlítés végett *k* edénynyel áll összeköttetésben; ez a *k* edény csigán átvett zsinóron függ és *l* súly ellensúlyozza; ha az edényt sülyesztjük, vagy emeljük, a gáz a bürettába ömlik; a bürettát víz övezi, melyben hőmérő függ; a büretta kétfuratú csap segítségével részint *g*, részint *i* elnyelő edénynyel közlekedik, melyben körülbelül 300 cm³ olyan 10%-os alkalifémhydroxidoldat van, melyet kálium-permanganáttal telítettünk.

A vizsgálatot úgy végezzük, hogy az *a* lombikba 4–5 g. konyhasót, 25 cm³-nyi vizet s az elemezendő anyagból 0.1–0.5 g.-ot teszünk, aztán a lombikot vazelines dugóval bedugjuk, majd a *c* és *f* csapokat kinyitjuk s a készüléken mintegy 5 perczig széndioxidgázt hajtunk át. Ezután az *f* csapot elzárjuk s a 28. sz. oldalon már leirt módon meggyőződünk, hogy vajjon az elnyelő edényben körülbelül 30 cm³ gáz átbocsátása alkalmával a gáz elnyelése tökéletes-e? Ha igen, akkor *d* tölcsérből beengedhetünk a lombikba 40 cm³-nyi nitrosylchloridoldatot, midőn többszöri összerázás után a hatás megindul. A gázfejlődés teljes megszűnésére fölösleges várni; inkább félóra múlva a *d* tölcsérből bocsásunk be telített konyhasóoldatot, némi nitrosylchloriddal, mindaddig, míg a gáz teljesen kiszorul és a folyadék az elnyelő edényig ér. Aztán *g* elnyelőt kössük össze a bürettával és a *k* edény lesülyesztésével szívjuk a gázt a bürettába, innen pedig bocsássuk át rögtön a második emelő edénybe s itt mindaddig rázzuk, míg az oldószer a nitrogénoxidot teljesen elnyelte.

Később a gázt szívjuk újból a bürettába és várjuk meg, míg a gáz hőmérséklete kiegyenlítődik; ha a nyomás is kiegyenlítődött, olvassuk le a térfogatot. A leolvasott térfogatot átszámítjuk 0°-ra és 760 m/m-re, majd az eredmény a 233. számú oldalon levő képlettel kiszámítandó.

5. Meghatározás magnesiummethyljodiddal.

Magnesiummethyljodiddal az elsőrendű aminok a



egyenletek szerint két molekula methánt fejlesztenek.

Ha a fejlődő methánt mérőedényben összegyűjtjük, térfogatából az amint kiszámíthatjuk.

A meghatározás a 201. oldalon a 47. sz. rajzban látható készülékkel, az ugyanott leírt módszer szerint történik.

B) Elsőrendű aromás aminok.

Az elsőrendű aromás aminok mennyiségi meghatározására is több módszer ismeretes, nevezetesen:

1. titrálhatók sóik;
2. leválaszthatók nehezen oldódó sók alakjában;
3. diazotálhatók;
4. átváltoztathatók azófestékekké;
5. meghatározhatók magnesiummethyljodiddal.

Az aczetylezés ezeknél sem alkalmazható, ellenben másodrendűeknél alkalmazható.

1. Meghatározások titrálással.

Az elsőrendű aromás aminok ásványsavas sói vizes, vagy alkoholos oldatban vizes kálium, vagy nátriumhydroxidoldattal, vagy baryumhydroxidoldattal, rosolsav, vagy phenolphtein jelenlétében éppen úgy titrálhatók, mint a szabad savak.

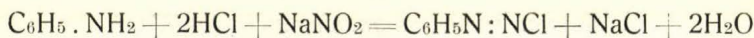
Ez a módszer az aromás bázisok sóinak mennyiségi meghatározására sikeresen alkalmazható. A vizsgálandó anyagból 0.2—0.3 g.-ot feloldunk 25—30 cm³ vízben avagy alkoholban, belecseppentünk 1—2 csepp alkoholos phenolphteint, azután titráljuk $N/_{10}$ káliumhydroxiddal a vörös szín megjelenéséig. A felhasznált káliumhydroxid cm³-ből következtetünk az amin súlyára.

2. Meghatározás nehezen oldódó sók alakjában.

Ez a módszer elyben és kivitelben azonos az aliphás elsőrendű aminekről a 232. oldalakon közöltekkel.

3. Meghatározás diazotalással.

Salétromossav hatására az elsőrendű aromás aminok kénsavas, vagy sósavas oldatban egész tömegükben diazóvegyületekké alakulnak. Ismert titerű nitritoldattal mennyiségük meghatározható.



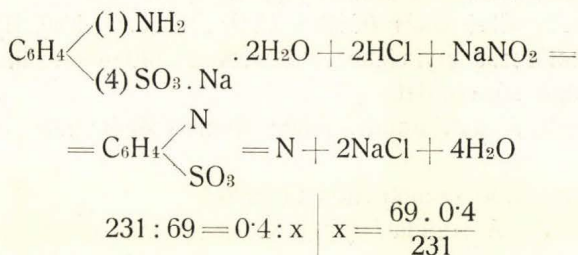
A diazotáláshoz a következő kémszerek szükségesek:

1. $N/_{5}$ — $N/_{10}$ nitritoldat;
2. tömény sósav;
3. káliumjodidos-keményítő papiros;
4. jég.

A nitritoldat titerét sulfanilsavas nátrium- vagy káliumpermanganátoldattal határozhatjuk meg.

A sulfanilsavas nátriumot előzőleg vízből átkristályosítjuk, azután 2 g.-ot feloldunk 500 cm³ vízben, 10 cm³ füstölő sósavval elegyítjük, ez oldatból 100 cm³-t jéggel erősen lehűtünk és nitritoldatot addig elegyítünk hozzá, míg a káliumjodidos-keményítő s papiros¹ maradandóan megkékül.

Ekkor leolvassuk a felhasznált nitritoldat cm³-jeinek számát (a) s töménységét a következő egyenlet alapján számíthatjuk ki:



A felhasznált nitritoldatban tehát „x” g. nátriumnitrit van, egy cm³-ben tehát

$$1 \text{ cm}^3 = \frac{x}{a}$$

a nátriumnitrit mennyisége.

A sulfanilsavas nátrium helyett a p. és o. toluidin is jól alkalmazható, minthogy tisztán kaphatók.

A titer megállapíthatjuk permanganáttal is, minthogy a nitrit káliumpermanganáttal nitráttá alakítható.



A titer megállapítása végett a nitritből körülbelül 10 g.-ot feloldunk 1 liter vízben és ebből az oldatból addig csepegtetünk 10 cm³ kénsavval savanyított N/10 permanganát 40 C⁰-ra felmelegített oldatába, a míg az oldat éppen elszíntelenedik.

Ha a nitritoldat titerét ismerjük, áttérhetünk az amin titrlására. Ezt teljesen úgy végezzük, miként a nitritoldat titerét határozzuk meg sulfanilsavas nátriummal. Gyakorlatra alkalmas megállapítani a kereskedésbeli p. nitranilin százalékos tartalmát.

Az eredmény kiszámítására a

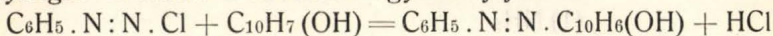
$$p = v_0 \frac{M_x}{10,000}$$

egyenlet szolgál, melyben v₀ a diazotáláshoz felhasznált nitritoldat mennyisége N/10 oldat cm³-ben kifejezve és „M_x” a meghatározandó anyag molekulásúlya.

¹ A káliumjodidos-keményítő s papirost úgy készítjük, hogy szűrőpapirosból keskeny csíkokat vágunk s ezeket oly híg keményítő vizes oldatába mártjuk, a melybe 100 cm³-ként 1 g. káliumjodidot oldottunk fel. A papiroscsíkokat sötét helyen megszáritjuk és színes üvegben tartjuk.

4. Meghatározás az azófesték képződéséből.

Lehet az aromás elsőrendű aminokat mennyiségileg is meghatározni, ha salétromossavval diazotáljuk őket, a keletkezett diazóvegyületet pedig valamely phenollal, pl. β -naphthollal, vagy az „R” sóval azófestékké változtatjuk. A felhasznált phenol mennyiségéből kiszámíthatjuk az amin mennyiségét. A hatást a következő egyenlet fejezi ki:



A meghatározás kiviteléhez a következő oldatok szükségesegek:

1. füstölgő sósavoldat;
2. 5⁰/₀—10⁰/₀ nátriumnitritoldat; töménységét nem kell pontosan ismerni;
3. káliumjodidos-keményítő s papiros;
4. N_{10} — N_{20} R sóoldat¹ (vagy valamely más phenol).

E végett a vizsgálandó anyagból pl. anilinolajból 5—10 g.-ot feloldunk 25—30 cm³ füstölgő sósavban, vízzel felhígítjuk 100 cm³-re; ebből az oldatból 10 cm³-t felhígítunk vízzel, jéggel lehűtjük, azután a nátriumnitritoldattal addig csepegtetünk bele, a míg a keményítő-s-káliumjodidos papiros állandóan megkékül. (A fölös nitritet carbamiddal semmisítjük meg.) Ezután az oldatba 2—3 g. nátriumcarbonátot s 10—15 g. nátriumchloridot teszünk s az „R” sóoldatból addig folytatunk bele, míg a keletkezett festőanyag leülepedése után, a folyadékból kivett próba „R” só oldatával nem színeződik. A felhasznált phenololdat köbczentimétereinek számából V_0 (N_{10} töménységre átszámítva) az amin mennyisége („p”), molekulasúlya (M_x) alapján

$$p = V_0 \frac{M_x}{10,000}$$

egyenlet alapján számítható ki.

5. Meghatározás magnesiummethyljodiddal.

Elyben és kivitelben ez a módszer teljesen megegyezik azzal, a melyet a 201. oldalon már ismertettem.

A másodrendű aminok mennyiségi meghatározása.

A másodrendű aminok mennyisége: 1. titrálással; 2. nehezen oldódó sók alakjában; 3. magnesiummethyljodiddal; 4. acetylezéssel határozhatók meg.

1. Meghatározás savval való térfogatós elemzés útján.

A savval, térfogatós elemzés útján a másodrendű aminok úgy határozhatók meg, mint az elsőrendűek. A módszer azonos azzal, a melyet

¹ Ennek pontos titerét a 207. sz. oldalon tárgyaltak alapján határozhatjuk meg.

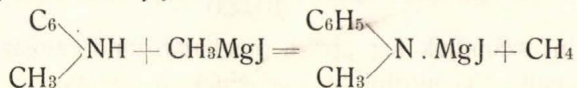
a 231. számú oldalon az elsőrendű aminok mennyiségi meghatározására irtam le.

2. Meghatározás nehezen oldódó sók előállítás útján.

A másodrendű aminok ugyanolyan módon választhatók le, mint az elsőrendűek. A módszert a 232. számú oldalon ismertettem.

3. Meghatározás magnesiummethyljodiddal.

A magnesiummethyljodiddal a másodrendű aminok a

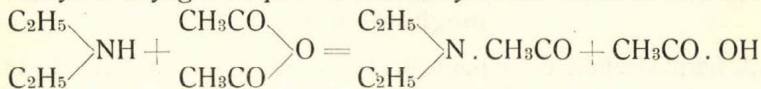


egyenlet szerint metán fejlődésével bomlanak.

A reakció kivételét lásd a 201. számú oldalon.

4. Meghatározás acetylezéssel.

Acetylező anyagokkal p. o. eczetsavanhydriddel a másodrendű aminok a



egyenlet szerint változnak. Az acetylezésre felhasznált eczetsavanhydrid mennyiségéből következhetők az amin mennyiségére.

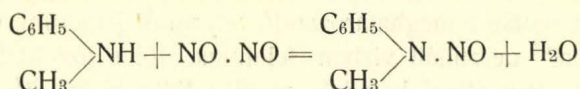
A meghatározáshoz a vizsgálandó anyagból lemérünk 0.5—1.0 g.-ot, visszafolyós hűtővel ellátott kicsiny lombikba; azután gyorsan mintegy 2 g. pontosan lemért eczetsavanhydriddel elegyítjük. Ezt a legcélsezerűbben úgy végezhetjük, hogy az anhydridet kicsiny csepegtető üvegben, az adagolás előtt és után lemérjük. A hűtőt a lombikba erősítve, az elegyet körülbelül fél óra. hosszat, szobahőfokon hagyjuk állani. A hatás befejezése után az elegyet körülbelül 50 cm³ vízzel elegyítjük, vízfürdőn 1/2—3/4 óráig hevítjük, hogy a fölös eczetsavanhydridet elbontsuk, azután lehűtjük és a benne levő eczetsavat nátriumhydroxidoldattal, phenolphthein jelenlétében, megtitráljuk. Az eredményt a

$$p = V_0 \frac{M_x}{10,000}$$

egyenlet szerint számítjuk ki. „M_x“ az anyag molekulásúlya, V₀ az eczetsavanhydrid mennyisége N/10 oldat cm³-eiben kifejezve.

5. Meghatározás salétromossavval.

Salétromossavval a másodrendű aminok a következő



egyenlet szerint nitrosóamint létesítenek.

A meghatározás céljából lemérünk a vizsgálandó anyagból 0·2—0·3 g.-ot s ezt 0·5—1·0 cm³ füstölő sósavban oldva, vízzel 50—100 cm³-re hígítjuk fel (töménysége körülbelül $N_{/10}$ — $N_{/100}$ között ingadozhat); az oldatot jéggel 0 C°-ra lehűtjük, majd $N_{/10}$ nátriumnitritoldatot addig csepegtetünk bele, míg a káliumjodidos keményítőpapiros állandóan megkékül. Ennek bekövetkeztével a felhasznált $N_{/10}$ nitritoldat cm³-einek számából az imin mennyiségét a

$$p = V \frac{M_x}{10,000}$$

egyenlet szerint számítjuk ki; „p” a meghatározandó anyag mennyisége, „V” a felhasznált $N_{/10}$ nitritoldat cm³-einek a száma, s „M_x” a meghatározandó anyag molekulásúlya.

A nitritoldat titerét a 237. számú oldalon tárgyalt módon állapíthatjuk meg.

A harmadrendű és negyedrendű aminok mennyiségi meghatározása.

A harmadrendű és a negyedrendű aminok mennyiségét 1. titrálással, vagy 2. nehezen oldódó sók alakjában határozhatjuk meg. Ezeket a módszereket a megelőző lapokon már megismertettem.

A hidrazinok mennyiségének meghatározása.

A hidrazinok mennyiségét meghatározhatjuk 1. titrálással, sósavval, 2. jóddal, vagy 3. arzénsavval, és 4. Fehling-féle oldattal is.

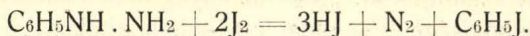
1. Meghatározás savval, térfogatoss elemzés szerint.

Az *aliphás hidrazinok* sósavval, *methyloange jelenlétében*, kétbázisú vegyületekként titrálhatók. Az *aromás hidrazinokat* már egy *aequivale ns sav* közömbösíti.

A módszert ismertettem az aminoknál.

2. Meghatározás jóddal, térfogatoss elemzés szerint.

A hidrazinok jód hatására a következő egyenlet értelmében változnak:



A meghatározáshoz szükséges *oldatok*: 1. körülbelül $N_{/10}$ jóddoldat, 2. $N_{/10}$ nátriumthiosulfátoldat.

A meghatározás végzése előtt mindenekelőtt megállapítjuk a jóddoldat titerét; azután a meghatározandó anyagból lemérünk 0·2—0·3 g.-ot és 25—30 cm³ desztillált vízben feloldjuk, fölös jóddoldattal elegyítjük, azután rövid ideig állani hagyjuk, majd a fölös jódot $N_{/10}$ nátriumthiosulfátoldattal titráljuk.

A hidrazin mennyiségét a

$$p = V \frac{M_x}{40,000}$$

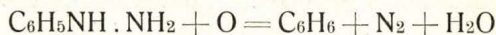
egyenlet alapján számítjuk ki; „p” a keresett anyag mennyisége, „V” a felhasznált jóoldat cm³-einek a száma (N/10 töménységű oldat cm³-eiben), „M_x” a meghatározandó vegyület molekulásúlya.

Lehet azonkívül a hidrazinokat, főként a phenylhydrazint s más aromás hydrazint is, térfogatos elemzés útján jódsavval is meghatározni. E végett a fölös jódsav híg vizes oldatát, melynek titerét ismerjük, a phenylhydrazin és kénsav híg vizes oldatával elegyítjük s azután a fel nem használt jód, illetőleg jódsav mennyiségét ismert módon állapítjuk meg.

Mindkét módszer akkor használható, ha nincsenek jelen olyan anyagok, a melyek jódra, illetőleg jódsavra hatnak.

3. Meghatározás Fehling-féle oldattal.

A phenylhydrazin s hozzá hasonlóan egyéb hidrazinok Fehling-féle oldattal a



egyenlet szerint bomlanak. A fejlődő nitrogén mennyiségéből következtünk a hidrazin mennyiségére.

A vizsgálathoz a 49. sz. rajzban bemutatott készüléket s kémszer-
gyanánt a Fehling-féle oldatot alkalmazzuk. A vizsgálat kivitele cél-
jából az „A” lombikba 200 cm³ Fehling-oldatot, a „B”-be 450—500 cm³
desztillált vizet töltünk, majd a készüléket egybeállítjuk s a benne
levő levegőt az „A” és „B”-ben levő folyadék erőteljes forralása által
kiűzzük. Ha ez bekövetkezett, mit a víz alá helyezett gázvezető csövön
át távozó légbuborékok megszűnésén ismerhetünk fel, a vízzel töltött
gázmérő csövet a gázvezetőre illesztjük, majd a vizsgálandó anyag-
ból 0.2—0.3 g.-ot, a feloldásához éppen elégséges mennyiségű vízben
feloldunk s ezt az oldatot a választó tölcséren át, a forrásban levő Fehling-
féle oldatba folytatjuk; a tölcsért forró vízzel kétszer-háromszor utánna
öblítjük. Ezek után a forralást mindkét edényben addig folytatjuk, míg
a gázmérő csőben a gáz térfogata még mintegy 10 perczig tartó forralás
alatt szemmel láthatólag nem változik, azután a gáz térfogatát, a 210.
oldalon foglaltakat figyelemre méltatva, meghatározzuk, majd a gáz
szabályos térfogatát kiszámítva, a hidrazin mennyiségét a

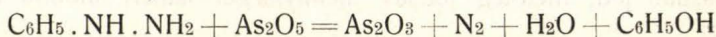
$$p = V_o \frac{M_x}{22512}$$

egyenlet segítségével állapítjuk meg, „p” a keresett anyag mennyiségét,
„V_o” a gáz szabályos térfogatát cm³-ekben, „M_x” a meghatározandó
anyag molekulásúlyát jelenti.

Ha az anyag vízben oldhatatlan, akkor aethyl- vagy amylalkoholban oldjuk. Ilyenkor a 210. oldalon említett óvintézkedéseket pontosan meg kell tartani, mert különben a kísérlet könnyen veszendőbe megy. Ha pedig az anyag alkoholban sem oldódna fel, akkor a csapos választó tölcseért alkalmas üvegkanállal helyettesítjük, az anyag finom porát ebbe tesszük, melyet a dugó nyílásába alulról helyezünk el s ezt az ugyanazon furatban felül alkalmazott üvegpalczával a forrásban levő folyadékba ejthetjük.

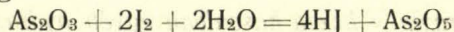
4. A hidrazin titrálása arzénsavval.

Arzénsav a hidrazinokat a



egyenlet szerint nitrogénre, vízre és phenolra bontja.

A keletkezett arzénssav mértéke a rendszerben volt hidrazinnak. Az arzénssavat a legkényelmesebben jóddal, térfogatoss elemzés útján határozhatjuk meg.



A meghatározáshoz a következő oldatok szükségesek:

1. Arzénsav-oldat. 125 g. arzénsavat vízfürdőn 450 g. víz és 150 g. sósav elegyében oldunk fel, az oldatot kihűlése után megszűrjük s jégecettel egy literre hígítjuk; 2. $\text{N}/_{10}$ jóddoldat; 3. 20%-os nátriumhydroxidoldat; 4. hidegen telített nátriumhydrocarbonátoldat; 5. friss keményítőoldat.

A vizsgálathoz lemértünk a szabad hidrazinból, vagy sósavas sójából 0.2—0.3 g.-ot 500 cm³-es gömbölyű fenekű lombikba. Ráöntünk 60 cm³ arzénsavoldatot, visszafolyós hűtővel látjuk el és mérsékelt forraljuk. Ha a gázfejlődés megszűnt, az oldatot még 40 perczig forraljuk. A folyadék lökdösését elkerülhetjük, ha bele platinaspirálist, vagy horzsakövet teszünk. Ez után az oldatot lehűtjük, 700 cm³ vízzel felhígítjuk, majd nátriumhydroxiddal gyengén lúgossá tesszük, azután sósavval gyengén megsavanyítjuk, 60 cm³ tömény nátriumhydrocarbonátoldattal elegyítjük és a keletkezett arzénssavat $\text{N}/_{10}$ jóddoldattal megtitráljuk.

Az eredmény kiszámítására

$$p = V \cdot \frac{M_x}{40000}$$

egyenlet szolgál. (V a felhasznált $\text{N}/_{10}$ jóddoldat cm³-einek a száma, M_x a hidrazin molekulatömege.)

A diazóvegyületek mennyiségi meghatározása.

A) Aliphás diazóvegyületek.

Az aliphás diazóvegyületeket 1. jodometriás úton, vagy 2. nedves úton való elbontással határozhatjuk meg.

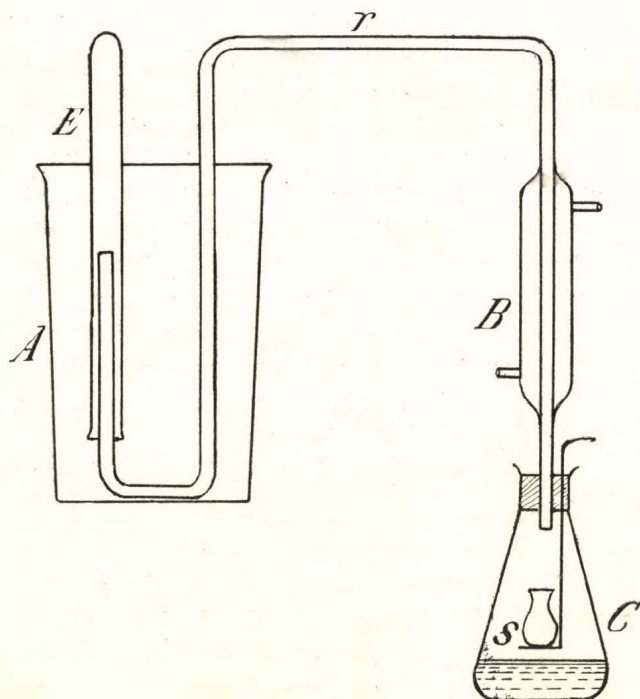
1. Titrálás jóddal.

Az alifás diazóvegyületek jóddal



egyenlet szerint bomlanak. A rendszerből eltűnő szabad jód kipuhatolása által meghatározhatjuk a diazóvegyület mennyiségét.

A meghatározáshoz rendszerint $\text{N}/5 - \text{N}/10$ éteres jóddoldatot alkalmazunk, melynek titerét a vizsgálat előtt közvetlenül nátriumthiosulfáttal határozzuk meg.



57. rajz.

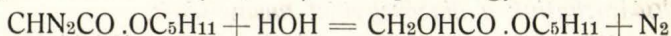
Az elemzendő anyagból 0.2—0.3 g.-ot teljesen víztől mentes éterben oldunk, vagy finoman szétosztunk, azután a bürettában levő éteres jóddoldatból addig csepegtetünk hozzá, míg a diazóoldat sárga színe pirossá válik. Ha ez bekövetkezett, akkor az elegyet vízfürdőre téve, enyhén megmelegítjük; ha elszíntelenednék, megint jóddoldatot csepegtetünk bele addig, míg a piros szín állandóan megmarad; ekkor leolvassuk a titrálásra felhasznált jóddoldat cm^3 -einek számát s abból a diazóvegyület mennyiségét a

$$p = V_0 \frac{M_x}{20000}$$

egyenlet alapján számítjuk ki; V_0 a jóddolat mennyiségét ($N/10$ töménységű oldat cm^3 -ekben kifejezve) s „ M_x “ a diazóvegyület molekulasúlyát jelenti.

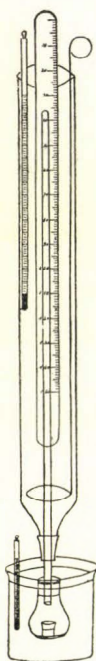
2. Meghatározás 10%-os kénsavval végzett elbontás útján.

Hígított kénsavval (10%-os) az aliphás vegyületek



egyenlet szerint nitrogénfejlődéssel elbomlanak.

A reakció kiviteléhez alkalmas készüléket az 57. sz. rajzban láthatunk. Kicsiny, körülbelül 50 cm^3 -es bontó lombik, visszafolyós hűtőn át víz alá merített gázmérő csővel (E) közlekedik. A bontó lombikba platinakanál is nyúlik, melyen a mérő üvegecskébe pontosan lemerített anyag van.



A vizsgálathoz a mérő üvegecskébe (S) az anyagból 0.2—0.3 g.-ot mérünk le s ezt a platinakanálra helyezzük, a lombikba pedig mintegy $25\text{--}30 \text{ cm}^3$ 10%-os kénsavas vizet töltünk, mire a készüléket légtől mentesen elzárjuk. Az anyagot tartalmazó edénykét rázással a folyadékba ejtjük, azután az elegyet gyorsan felforraljuk. Nehány percz múlva a bomlás befejeződik. Ha a mérő csőben a gáz térfogata már nem változik, a lombikot a kezdeti hőfokra hűtjük le, a mérő csövet a légnyomás alá helyezzük, azután pedig a gáz térfogatát, nyomást és a hőfokot leolvassuk.

A gáz szabályos térfogatából a diazóvegyület mennyiségére a

$$p = V_0 \frac{M_x}{22512}$$

egyenletből következtetünk. V_0 a nitrogén szabályos cm^3 -einek a száma, „ M_x “ a vegyület molekulasúlya.

Ugyanerre a célra az 58. sz. rajzon feltüntetett készülék is használható. A vele való bánás teljesen megegyezik az előbb leírttal.

58. rajz.

B) Aromás diazóvegyületek.

Az aromás diazóvegyületek mennyisége, az aliphás diazóvegyületekhez hasonlóan, meghatározható nedves úton: a) 40%-os kénsavval, b) tömény sósavval és c) sósavas cuprochloridoldattal végzett elbontás útján, mikor a fejlődő nitrogén térfogatát mérjük.

1. A kénsavas módszer.

Az aromás diazóvegyületek 40%-os kénsavval főzve



egyenlet értelmében bomlanak.

A meghatározáshoz felhasználhatjuk az aliphás diazóvegyületeknél az 57. vagy 58. rajzban bemutatott készüléket.

A módszer részleteiben teljesen megegyezik az ott tárgyaltakkal. Eltérés csak annyiban van, hogy 10%-os kénsav helyett 40%-ost kell alkalmazni, mert az aromás diazóvegyületek állandóbbak. Az ily kénsav gőznyomása 10 C°-on 9·4 mm.

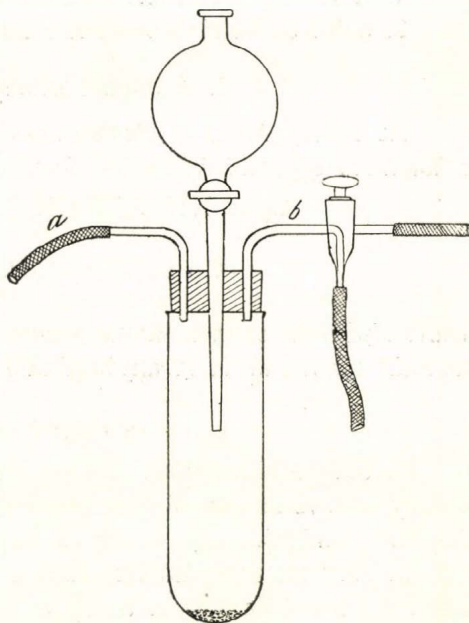
Fenti eszköz helyett czélszerűbb a L u n g e-féle nitrometert használni.

2. A sósavas módszer.

Az aromás diazóvegyületek mennyiségi meghatározását kénsav helyett tömény sósavval is elvégezhetjük. Erre alkalmas készüléket láthatunk az 59. sz. rajzban.

A készülék áll egy vékonyfalú 10—12 cm. hosszú és 3 cm. átmérőjű kémcsőből, melyet háromfuratú kaucsukdugó zár el.

A dugó két szélső nyílásában egy-egy vastagabb üvegcső van, melyek közvetlen a dugó alatt végződnek s közülök egyik kifelé az eudiométerhez, másik meg — csap segítségével — részint a légszivattyúhoz, részint meg a széndioxidot fejlesztő készülékhez vezet. A dugó harmadik nyílásában finomra kihúzott végű s jól záró csappal ellátott csepegtető-tölcsér van.



59. rajz.

Az elemzés megkezdése előtt, a pontosan lemért anyagot (0·2—0·3 g.-ot) a kémcső fenekére tesszük, a tölsér csövét megtöltjük kifőzött vízzel, az eudiométerrel közlekedő kaucsuk tömlőcsövet elzárjuk szorítócsappal és az edényből a levegőt gyorsan kiszivattyúzzuk. Aztán átfordítva a csapot, a készülékbe széndioxidot bocsátunk, melyet kiszivattyúzunk s ezt az eljárást addig ismételjük, a míg az eudiométerhez vezető csőben levegő van. Ezt a szorítócsap kinyitása által gyors széndioxid-árammal távolítjuk el; a levegő eltávolodását az jelzi, hogy az eltávozó gázt az alkálifémhydroxidoldat már teljesen elnyeli. Ekkor a szivattyús csövet elzárva, a csepegtető tölsérbe erős sósavat öntünk és belőle annyit bocsátunk az edénybe, hogy körülbelül $\frac{1}{5}$ részét kitöltse. Ezután a folyadékot

gyorsan felforraltjuk. A nitrogénfejlődés hamar befejeződik. A gázt az edényből az eudiométerbe átszoríthatjuk, ha az edényt a tölcséren keresztül főtt vízzel megtöltjük. Ha még ezután is maradna gáz az edényben, azt gyors széndioxid-árammal hajtjuk át az eudiométerbe.

Az állandóbb diazóaminovegyületekhez célszerű bontó folyadéként tömény sósav helyett 10%-os cuprochloridos sósavat alkalmazni.

Az eredményeket a 244. oldalon közölt egyenlet alapján számítjuk ki.

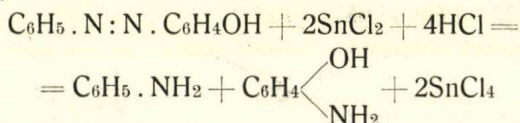
Az azóvegyületek mennyiségi meghatározása.

Az azóvegyületek mennyiségi meghatározására két módszer van:

1. A Limpricht-féle stannochloridos eljárás és
2. a Knecht-Hibbert-féle titántrichloridos módszer.

1. A stannochloridos módszer.

Az azóvegyületek a stannochloridnak sósavval savanyított oldatával a következő egyenlet értelmében bomlanak:



tehát: elsőrendű aminok és stannichlorid keletkeznek. A redukálásra felhasznált stannochlorid mennyiségéből következtetünk az azóvegyületekére.

Szükséges oldatok:

1. Stannochloridoldat. Ezt úgy készítjük, hogy 150 g. ónt feloldunk tömény sósavban, az oldatot bepárologatjuk, azután 50 cm³ sósavval elegyítve, felhígítjuk egy literre és megsűrjük.

2. Nátriumcarbonátoldat. Ebben literenként 90 g. víztől mentes nátriumcarbonát és 120 g. Seignette-só van.

3. Jódoldat. 12·7 g. kristályos jódból 20—25 g. káliumjodid segítségével készítsünk egy liter oldatot.

4. Frissen készült keményítőoldat.

Az eljárás abban áll, hogy a meghatározandó anyagból 0·2—0·3 g.-ot lemérve, vízben oldjuk, ismert titerű, fölös, mintegy 50 cm³ stannochlorid-oldattal elegyítjük, vízfürdőn néhány perczig forraljuk, majd lehűtve annyi nátriumcarbonátoldattal elegyítjük, míg a kezdetben kiváló csapadék ismét feloldódik. Azután 1—2 csepp keményítőoldattal elegyítve a reakcióban részt nem vett stannochloridot, ^N/₁₀ jódoldattal megmérjük.

Az eredmény a

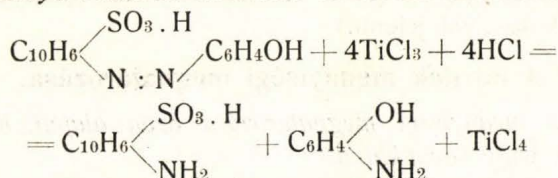
$$p = V_0 \frac{M_x}{20,000}$$

egyenlet alapján számítjuk ki, hol „p” a meghatározandó anyag mennyi-

sége, „V_o“ a redukálásra felhasznált N/10 stannochloridoldat cm³-einek a száma, „M_x“ az anyag molekulásúlya.

2. A Knecht- és Hibbert-féle titántrichloridos módszer.

Ez a módszer azon alapszik, hogy titántrichlorid hatására az azóvegyületek savanyú oldatban elsőrendű aminokká redukálódnak:



A módszer feltételezi, hogy a vizsgálandó azóvegyület vízben, vagy alkoholban oldódik, vagy sulfonálás által vízben oldhatóvá válik.

Szükséges oldatok:

1. Titántrichloridoldat, közel N/20 titerrel.¹
2. Ferrichloridoldat pontos titerrel.
3. 20 0/0-os Seignette-sóoldat.

Kivitel:

A meghatározandó anyagból 0.2—0.5 g.-ot lemérünk lombikba és feloldjuk 20—25 cm³ sósavban; az oldatot ugyanannyi cm³ vízzel meg Seignette-sóoldattal elegyítjük, vízfürdőn forraljuk, majd a levegőt széndioxiddal kiűzzük és széndioxid áramban annyi titánoldatot csepegtetünk be, a mennyi elég arra, hogy ne szintelenedjék el. Számos azóvegyület, különösen a benzidin s más hasonló szerkezetű bázis, vízben és savakban nehezen oldódó festőanyagok elemzésénél gyakorta megtörténik, hogy a reakció vége nehezen ismerhető fel. Ilyen esetekben célszerűbb az azóvegyület sósavasoldatát, vagy szuszpenzióját fölös titán-

¹ Az oldat előállítása céljából a kereskedésbeli titántetrachloridból 10 g.-ot feloldunk 100 cm³ sósavban, azután vízfürdőn forralás közben fémes ónreszeléket teszünk bele mindaddig (mintegy 15 g.), míg az oldat ibolyaszíneződése már nem erősödik. Ha ez bekövetkezett, az oldatot a fölös ónról leöntjük és desztillált vízzel 1 literre hígítjuk fel. A feloldott ónt hidrogénsulfiddal távolítjuk el. Az oldatot ezután körülbelül másfél literes palackba bocsátjuk, melyből a levegőt hidrogénnel eltávolítottuk. A titanochloridoldat titerjét ismert töménységű ferrichloridoldattal állapítjuk meg. A ferrichloridoldatot úgy készítjük, hogy 10.03 g. vasdrótot feloldunk sósavban, káliumchloráttal oxidáljuk, a fölös chlort forralással elűzzük és a maradékot desztillált vízzel egy literre egészítjük ki. A ferrichloridoldat titerét úgy állapítjuk meg, hogy 50 cm³ oldatot, melyben 0.5 g. vas van, főző pohárba mérjük, a titánchloridoldatból széndioxid bevezetése közben addig folytatunk bele, míg az oldat csaknem teljesen elsíntelenedett. A reakció végefelé az oldatot kevés káliumsulfocyanátoldattal elegyítjük s a titános oldatból addig csepegtetünk bele, míg az oldat színe teljesen eltűnik.

trichloridoldattal elegyíteni, széndioxidos gázkörben felforralni, majd lehűteni és a trichlorid fölöslegét ismert titerű ferrichloridoldattal meghatározni.

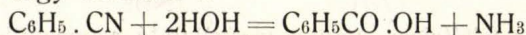
Az azóvegyület mennyiségét „p”-t a

$$p = V_0 \frac{M_x}{40,000}$$

egyenletből számíthatjuk ki. (V_0 a $N/10$ titanoldat cm^3 -einek számát, „ M_x ” a vegyület molekulásúlyát jelenti.)

A nitrilek mennyiségi meghatározása.

A nitrilek mennyiségi meghatározása azon alapul, hogy e vegyületek lúgokkal, vagy savakkal a



egyenlet szerint carbonsavakká és ammóniává alakulnak s az ilyképpen keletkező ammónia mennyiségéből számítható ki a nitril mennyisége.

Szükséges oldatok:

1. Tömény sósav; 2. tömény nátriumhydroxidoldat; 3. $N/10$ sósav, vagy kénsav; 4. phenolphtaleinoldat.

A vizsgálat kiviteléhez a Kjeldal-féle ammóniadesztilláló készüléket használhatjuk fel, melynek desztilláló lombikjába a vizsgálandó anyagból körülbelül 0.2—0.3 g.-ot mérünk le. 10 cm^3 tömény sósavval elegyítjük, visszafolyós hűtővel felszereljük és azután két órán át forraljuk. Ez idő alatt az átalakulás rendszerint mennyiségileg bekövetkezik. Ezután az oldatot nátriumhydroxiddal túltelítjük és az ammóniát ledesztilláljuk. Az ammónia mennyiségét titrálással határozzuk meg.

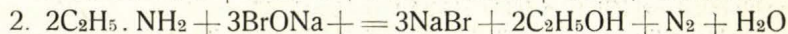
Az eredményt a

$$p = V_0 \frac{M_x}{10,000}$$

egyenlet alapján számítjuk ki, V_0 a keletkezett ammónia $N/10$ cm^3 -ekben kifejezett mennyisége, M_x pedig az anyag molekulásúlya.

Az izonitrilek mennyiségi meghatározása.

Az izonitrilek mennyiségi meghatározása azon alapszik, hogy e vegyületek alkálifémhypobromit, vagy bróm hatására szétroncsolódnak, miközben mennyiségi pontossággal széndioxid fejlődik a következő egyenletek értelmében.



Szükséges anyagok:

1. 10% alkálifémhypobromitoldat; 2. tömény káliumhydroxidoldat, vagy nátronmész, a szénsavat elnyelő csövek megtöltésére; 3. víztől mentes calciumchlorid a biztosító csövekbe; 4. széndioxidtól mentes levegő.

A készülék áll kicsiny (50—100 cm³) bontólombikból, melyet egyrészt gázvezető csővel és csepegtető tölcserrel látunk el, másrészt visszafolyó hűtővel, mely a fejlődött széndioxid elnyelésére szolgáló, elnyelő edényekkel áll összeköttetésben. Az elnyelő edények állnak calciumchloriddal megtöltött csövekből a vízgőz visszatartására, továbbá a széndioxid elnyelésére nátriumhydroxidoldattal töltött Geisler-féle tekés készülékből, vagy csak nátronmészszel töltött csövekből és az ezeket követő, a levegő nedvességének és széndioxidjának visszatartására szolgáló biztosító csövekből.

A vizsgálat megkezdése előtt meggyőződünk arról, hogy a készülék jól zár-e; ezután a meghatározandó anyagból lemérünk 0.2—0.3 g.-ot a bontó lombikba és miután a készüléket rendbehoztuk, a bontó lombikba tett anyagra, a csepegtető tölcserén át, 10 cm³ 10%-os alkálifémhypobromitot folytatunk. Ennek hatására az isonitrilek már hidegen teljesen elbomlanak. A fejlődő széndioxidot az elnyelő anyag tartja vissza. A széndioxid összes mennyiségét a lombikból széndioxidtól mentes levegővel hajtjuk ki. A reakziós tömeget rövid ideig (mintegy 1/4 óráig) vízfürdőn enyhén melegítjük.

A kísérlet befejezése után az elnyelő edények súlyszaporodását megmérjük. A széndioxidnak milligrammokban kifejezett súlyából (V) a carbylaminek mennyiségét a

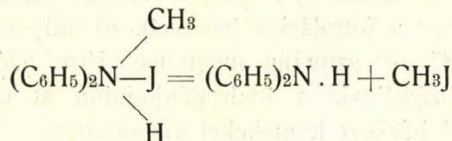
$$p = V \frac{M_x}{44,000}$$

egyenlettel számíthatjuk ki.

A methylimid-csoportot tartalmazó vegyületek mennyiségi meghatározása.

(Meyer Hans és Herzig J. módszere.)

A módszer elve: A nitrogénatómhoz kötött methyl- (aethyl- stb.) csoportokat tartalmazó vegyületeknek hidrogénjodiddal keletkező negyedrendű ammoniumbázisai, 200—300 C°-ra hevítve, az

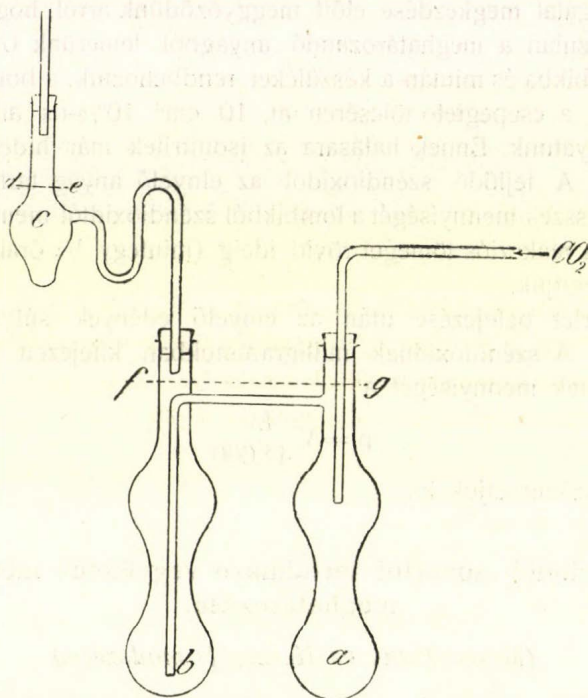


egyenlet szerint, methyljodid keletkezésével másodrendű aminokat létesítenek, s így a Zeisel-féle módszerhez hasonlóan határozhatók meg.

A készülék: Ennek berendezését a 60. számú rajz értékíti. A bontólombik két részből áll, „a” és „b”-ből, melyek egymással üvegcsővel közlekednek. A „b” edényt egyfuratú dugó zárja s a „c” felzettel

áll kapcsolatban, melyhez hűtő s gázmosó¹ közbeiktatásával az ezüst-nitrátoldattal² töltött szedők kapcsolódnak. A „b” edényt teljesen azbeszttel töltjük meg, sőt keveset az „a”-ba is teszünk, a forrásnál előállott veszteségek megakadályozására. Az „a” és „b” lombik az „f” „g” színig azbesztlappal két részre különített homokfürdőben vannak.

A meghatározás kivitele: a) Abban az esetben, ha a vegyületben csupán nitrogénatómmal kapcsolódó alkylcsoportok vannak. Mindenekelőtt a gyűjtőedényeket ezüstnitrátoldattal töltjük meg, azután az „a” edénykébe a vizsgálandó anyagból bemérünk 0.15—0.30 g.-ot, 1—1.5 g.



60. rajz.

ammóniumjodiddal s annyi hidrogénjódidsavval rétegezzük, a mennyi szükséges ahoz, hogy a forraláskor bekövetkező átdestillálás alkalmával a „c” felzetet a „d” „e” szintáig megtöltse. Erre azért van szükség, hogy az átáramló széndioxid a hidrogénjodidon át távozzék s így az esetlegesen átragadt bázisos termékeket visszatartsa.

Az anyag elbontását azzal kezdjük, hogy az „a” lombik homokfürdőjét erős lángzóval hevítjük, miközben a készüléken élénk áramban széndioxidgázt bocsátunk át. Az „a”-ba lévő fölös hidrogénjódidsav a

¹ Ezek berendezését lásd a 228. oldalon a Zeisel-féle készüléknél.

² Ez oldat készítési módját a 228. oldalon ismertettem.

hevítéskor a „b” edénybe desztillál, sőt részben a „c” felzetbe is. Közbe megkezdjük a „b” alatti homokfürdő közvetlen hevítését is.

A fölös hidrogénjodidsav csakhamar egész tömegében a „c” felzet edénykében gyűl össze, miáltal a készüléken átáramló széndioxid buborékok alakjában kénytelen rajta áthaladni. A bázis jódhydrátja az „a” edénykében marad vissza.

Mihelyt a fölös hidrogénjodidsav a bontóedénykéből egészen eltávozott s a bontóedény tartalma a hevítés folytán mindjobban fölmelegszik, az anyag kezd elbomlani, minek következményeképpen a gyűjtőedényekben lévő ezüstnitrátoldat megzavarosodik. Ettől kezdve a módszer végrehajtása azonossá válik azzal, a melyet a Zeisel-féle módszer tárgyalásánál ismertettem.

b) Oly vegyületeknél, a melyek a nitrogénhez kötött methylcsoport mellett egyidejűleg methoxylcsoportokat is tartalmaznak, úgy járunk el, hogy a bontólombik tartalmát kicsiny lángzóval óvatosan felforraljuk, vigyázva, hogy a hidrogénjodidsavból lehetőleg semmibe desztilláljon a mosóedénybe. E művelet alatt a methoxylcsoportok methyljodid alakjában válnak el s a mosóedényen áthaladva, a gyűjtőedényekben maradnak.

Ha a művelet e része az ezüstnitrátoldatok rétegződésével befejeződött, a gyűjtőedényeket újakkal kicserélve, a bontólombikban lévő fölös hidrogénjodidsavat ledesztilláljuk (e közben a gyűjtőedényekben lévő ezüstnitrátoldatnak megzavarosodnia nem szabad), a készüléket széndioxidáramban lehűtjük, azután „a” bontóedénykébe ammóniumjodidot téve, a nitrogénhez kötött methylcsoportok elbontását az előzőekben már ismertetett módon végezzük.

Az eredményt a

$$p = V_0 \frac{M_x}{234.8}$$

egyenlet alapján számítjuk ki, hol „p” a meghatározandó anyag mennyiségét, „V₀” az ezüstjodid súlyát (g.-ban) és „M_x” a meghatározandó anyag molekulaszúlyát jelenti.

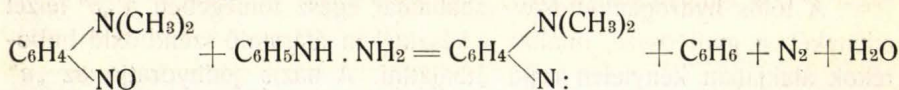
A nitrozóvegyületek mennyiségi meghatározása.

A nitrozóvegyületek mennyiségi meghatározására használatos módszerek:

1. A phenylhydrazinos módszer; 2. stannochloridos redukciós eljárás és 3. titántrichloridos redukciós módszer.

1. A phenylhydrazinos módszer.

Elve az, hogy a nitrozóvegyületekre a phenylhydrazin a



egyenlet szerint nitrogén fejlődése közben hat s a fejlődő nitrogén mennyiségéből következtetni lehet a nitrozóvegyület mennyiségére.

Kémszerek:

1. Tömény eczetsav; 2. 2^o/_o phenylhydrazin eczetsavban oldva; 3. tömény káliumhydroxid; 4. nitrogéntől mentes széndioxid.

A készülék a 61. számú rajzban látható. Áll egy körülbelül 100 cm³-es bontólombikból (R), mely háromfuratú dugóval zárható el. A dugó egyik furatában gázvezetőcső (P), a másik furatában csepegtető tölcser (T), a harmadikban visszafolyós hűtő (H) van, mely Liebig-féle tekés csövön át (K) a Schiff-féle azotóméterrel közlekedik.

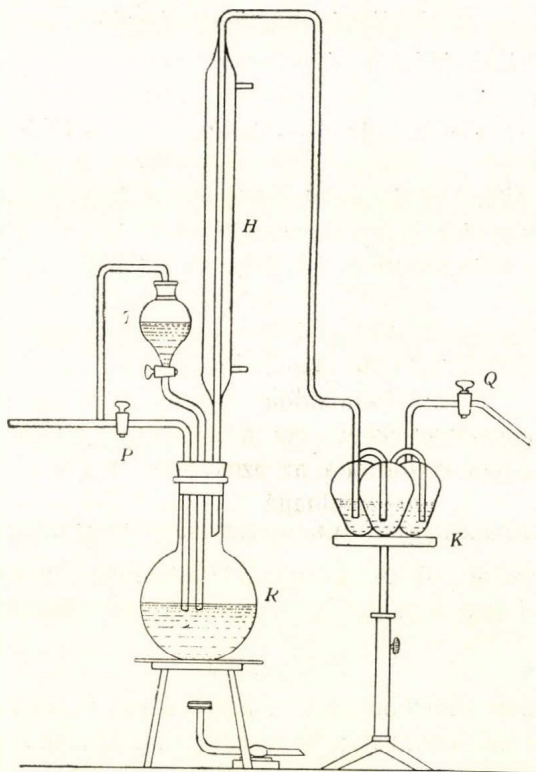
A vizsgálat kivitele céljából a nitrozóvegyületből 0.1—0.2 g.-ot mérünk a lombikba; leöntjük 20—30 cm³ jégezzel s a készülékben levő levegőt kiszorítjuk széndioxiddal. E műveletnél az azotómétert még nem kapcsoljuk a készülékhez. Ha a széndioxid a levegőt 1—2 óra elteltével már teljesen kiszorította, az azotómétert a készülékkel összekapcsoljuk és a széndioxid keresztülhajtását addig folytatjuk, a míg az azotómétert megtöltő káliumhydroxidoldatban gázbuborékok már nem szállnak fel. Ha ez bekövetkezett, vagyis ha készülékből a levegőt teljesen kiszorítottuk, megindítjuk a reakziót. E végett a csepegtetőtölcséren át 2^o/_o-os eczetsavas phenylhidrazinoldatból 30—40 cm³-t becsepegtetünk a lombikba, melyet mérsékelten hevíteni kezdünk. E közben szüntelen széndioxidot hajtunk a lombikon át. Minthogy a készülék belsejében nyomás van, célszerű a phenylhidrazint a csepegtető tölcserre szerelt gummilabdával szorítani a bontó lombikba. A melegítés megkezdésével azonnal élénk gázbuborékok fejlődnek, melyeket az azotóméterben levő káliumhydroxid már nem nyel el. Ez a fejlődött nitrogén. A reakció rendszerint 10 perc alatt már befejeződik, azonban célszerű a széndioxid szüntelen bebocsátása közben, még mintegy 1/2 óráig folytatni a melegítést. Ezután a készüléket lehűtjük s e közben is a széndioxidot szüntelenül át bocsátjuk a készüléken. Ha a gázmérőcsőben a nitrogén térfogata már nem növekedik, föltehetjük, hogy a széndioxid a keletkezett nitrogént a készülékből már a mérőkészülékbe szorította. Erre az abszorpciós csövet a bontó lombiktól elkülönítjük, még mintegy két óra hosszat állni hagyjuk, azután a gáz térfogatát a szokásos módon leolvassuk.

Az így észlelt nitrogénnek kiszámítjuk normális térfogatát, midőn a széndioxidról tökéletlenül kiűzött levegőnek, benzolgőznek és a víz-

gőznek feszítőerejét a 210. oldalon tárgyalt módon levonjuk. A fennmaradó mennyiségből V_0 , normális cm^3 -ben kifejezve az anyag mennyiségét p -t, a molekulásúlya (M_x) segítségével a

$$p = V_0 \frac{M_x}{22,512}$$

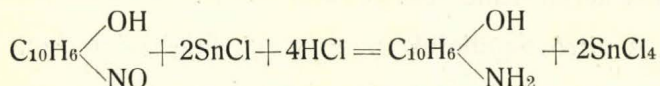
egyenlet szerint számítjuk ki.



61. rajz.

2. A stannochloridos módszer.

Elve az, hogy ha stannochlorid a nitrozóvegyületekre hat, a



egyenlet szerint *aminovegyületek és stannichlorid* keletkezik. A reakcióban *ismert titerű és ismert mennyiségű stannoooldat* szükséges.

A meghatározáshoz szükséges anyagok s oldatok ugyanazok, a melyeket az azóvegyületeknél a 246. oldalon, avagy a nitrovegyületeknél

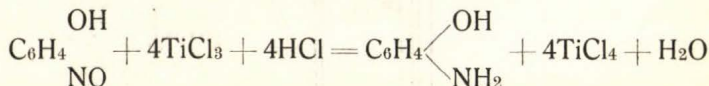
már leírtam. A módszer kivitele is teljesen megegyezik azokkal, a miket ott mondtam. Az eredmény kiszámítása a

$$p = V_0 \frac{M_x}{20,000}$$

egyenlet szerint történik, melyben V_0 a redukálásra felhasznált $N/10$ stannochlorid cm^3 -nek számát, M_x pedig az anyag molekulasúlyát jelenti.

3. A titántrichloridos eljárás.

Elv: *titántrichloriddal a nitrozóvegyületek a*



egyenlet szerint tetrachloridot keletkeztetnek, mi által az azó- vagy nitróvegyületekhez hasonlóan meghatározhatók.

A módszer teljesen azonos módon vihető ki, mint ezt a 247. oldalon leírtam.

Az anyag mennyiségét

$$p = V_0 \frac{M_x}{40,000}$$

egyenlet alapján számítjuk ki, melyben V_0 a $N/10$ kifejezet titántrichlorid-oldat cm^3 -nek száma, M_x a vegyület molekulasúlya.

Az izonitrozóvegyületek mennyiségi meghatározása.

Az izonitrozóvegyületek mennyiségét a bennük levő hydroxylcsoport miatt, az alkoholoknál ismertetett eljárások szerint határozhatjuk meg.

Módszerek :

1. Magneziummethyljodidos ; 2. acetylezéses eljárás, a redukálásra alkalmas NOH csoport miatt ; 3. a stannochloridos módszer is használható.

A módszerek kivitele teljesen azonos azzal, a melyet a 201—205. oldalakon ismertettem meg.

Az eredményt az első módszer szerint a 203. oldalon, a második módszer szerint a 204. oldalon, a harmadik módszer szerint pedig a 253. oldalon közölt képlet szerint számítjuk ki.

A nitróvegyületek mennyiségi meghatározása.

A stannochloridos módszer.

Elvileg a meghatározás a nitróvegyületek ama sajátosságán alapszik, hogy a stannochlorid oldatát stannichloriddá oxidálják, miközben, mint a

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{SnCl}_2 + 6\text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

egyenletből látható, aminóvegyületekké alakulnak át.

A meghatározás kivitele céljából úgy járunk el, hogy a nitróvegyületből lemért mennyiséget, ismert töménységű, fölös stannochloridoldattal elegyítünk, majd a hatásban részt nem vett stannochloridot jóddal visszamérjük.

A mennyiségi meghatározásra a következő oldatok szükségesek:

1. Stannochloridoldat. 150 g. ónt feloldunk töménysósavban, az oldatot bepárologatjuk, aztán 50 cm³ sósavval elegyítve, desztillált vízzel felhigítjuk egy literre és megsűrjük.

2. Nátriumcarbonátoldat. Ez egy liter vízben 90 g. víztől mentes nátriumcarbonátot és 120 g. Seignette-sót tartalmaz.

3. Jódoldat. 12·7 g. jódból 20—25 g. jodid segítségével készítünk egy liter oldatot. Titerét a vizsgálat előtt meg kell állapítani.

4. Keményítőoldat.

A meghatározás kivitele:

Első sorban a stannochloridoldat titerét jódoldattal a szokásos módon meghatározzuk; ezután a vizsgálandó anyagból 0·2—0·3 g.-ot lemérünk, körülbelül 100 cm³-es üveg dugós palackba. Ezt 10 cm³ stannochloridoldattal elegyítjük és vízfürdőn legalább 1 óra hosszat forraljuk. Kihülése után feltöltjük a jelzéséig; jól összerázzuk és főzőpohárba lemérünk belőle 10 cm³-t. Az oldatot kevés vízzel felhigítjuk és nátriumcarbonátoldattal elegyítjük mindaddig, míg a kezdetben keletkező csapadék feloldódik; azután belecseppentünk 1—2 csepp keményítőoldatot és jóddal titráljuk, hogy a reakcióban részt nem vett stannochlorid mennyiségét megállapíthassuk.

Könnyen illanó nitróvegyületeket kicsiny, mintegy 30 mm. hosszú és 8 mm. átmérőjű kémcsövecskébe mérünk le. A kémcsövecskéket parafadugóval dugjuk be. E csövecskéket, a dugó eltávolítása után, hosszú bombacsőbe ejtjük, melybe előzőleg 10 cm³ titrált stannochloridoldatot öntöttünk. A csövet leforrasztjuk, vízfürdőbe helyezzük és időről-időre megrázzuk, hogy a két cső tartalma elegyedjék. Egy-két óra múlva a redukció befejeződött. Ekkor a csövet a fürdőből kivesszük, lehűtjük, kinyitjuk, tartalmát 100 cm³-es edénybe mossuk, vízzel a jelzésig feltöltjük és a 10 cm³ stannochloridból visszamaradt részletet jódoldattal visszatitráljuk.

A fölös stannochloridot nem lehet minden esetben jódoldattal visszatitrálni; különösen nem lehet akkor, ha nitróphenolokat és nitrónaphtolokat határozunk meg, minthogy ezekből addicziós jódszármazékok keletkeznek. Ilyen esetben a stannochloridoldatot permanganátra állítjuk be, vagy az elegyet ferrichloridoldattal forraljuk és a keletkezett ferrósót permanganáttal titráljuk meg.

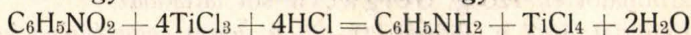
$$p = V_0 \frac{M_x}{30,000}$$

egyenlet szerint számítjuk ki a meghatározott vegyület súlyát.

V_0 a redukálásra felhasznált $N/10$ stannochloridoldat cm^3 -ének száma, p a nitróvegyület súlya, M_x a vegyület molekulásúlya.

B) A titántrichloridos módszer.

A nitróvegyületek mennyiségét titántrichloriddal is meg lehet határozni. A nitróvegyületekből titántrichloriddal ugyanis a



egyenlet szerint elsőrendű aminok keletkeznek, miközben a titántrichlorid tetrachloriddá alakul át.

Szükséges oldatok:

1. Titántrichloridoldat. Készítésének módját, titerének megállapítását a 247. oldalon már ismertettem.

A meghatározandó nitróvegyületből lombikba lemérünk 0.2—0.3 g.-ot, elegyítjük körülbelül 10 cm^3 alkohollal, majd belecsepegtetünk 25 cm^3 ismert titerű titántrichloridoldatot. A lombikból a levegőt széndioxidgázzal kiűzve, az oldatot széndioxid áramlása közben 5—10 percig forraljuk. Ezután az oldatot lehűtjük és a titántrichloridot ismert titerű ferrichloridoldattal megcitráljuk. A nitróvegyület súlyát

$$p = V_0 \frac{M_x}{40,000}$$

egyenlet alapján számítjuk ki; V_0 a redukálásra felhasznált $N/10$ titántrichlorid mennyiségét jelenti cm^3 -ekben, M_x a vegyület molekulásúlya.

Az aminosavak mennyiségi meghatározása.

A) Aliphás aminosavak.

Az aliphás aminosavak mennyiségi meghatározására felhasználhatjuk egyrészt azokat a módszereket, a melyeket 231—238. oldalakon az aliphás aminok mennyiségi meghatározásánál alkalmaztunk, nevezetesen:

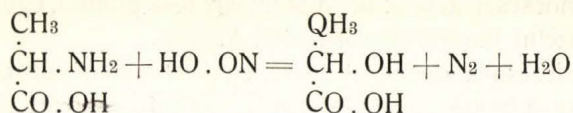
1. a salétromossavas módszert,
2. a nitrosylchloridos (Stank-féle) módszert.

De alkalmazhatunk e mellett még két más módszert is, és pedig a

3. a van Slyke-féle eljárást és
4. a Sørensen-féle formóltitrálást is.

3. A Donald- van Slyke-féle módszer.

Ennél is, miként az elsőnél az aminosav megbontására salétromosavat alkalmazunk és ekként a



egyenlet alapján fejlődő nitrogént mérjük. A készülékben levő levegő kiűzésére nem széndioxidot, hanem nitrogénoxidot használunk, mely a nitritoldat bomlása alkalmával keletkezik. A nitrogénoxidot lúgos permanganátoldattal nyeletjük el, míg a fejlődő nitrogént alkalmas gázbüret-tában összegyűjtve, mérjük.

Kémszerek:

1. *Lúgos permanganátoldat.* Ez a reakció közben keletkező nitrogén-oxid elnyelésére való. Literenkint 50 g. káliumpermanganátot és 25 g. káliumhidroxidot tartalmaz.

2. *Nátriumnitritoldat.* 100 cm³ vízben 30 g. nátriumnitrit van. Tekintettel, hogy a kereskedésbeli nátriumnitritben mindig vannak tisztátalanságok, melyek a megsavanyítás alkalmával nitrogént fejlesztenek, a nitritet használat előtt mindenkor ellenőrizni kell tisztaságára, hogy az eredményt javítani lehessen.

3. *Eczetsav* a nitritoldat megbontására. Ezt ásványsav helyett alkalmazni egyrészt azért czélszerű, mert viszonylag kevés nitrogénoxidot fejleszt, másrészt azért, mert komplex proteolites termékek esetén savhidrolizist nem idéz elő.

4. *N₂ töménységű ásványsavasoldat.*

5. *N₁ töménységű nátriumhidroxidoldat.*

6. *50%-os eczetsav* valamennyije vízben oldhatatlan, vagy nehezen oldódó aminosav feloldására.

A készülék:

Berendezését az 62. számú rajz érzékíti. A reakció helye a 40—45 cm³-es „D” edény; mely egyrészt az „A” csepegtető tölcsérrel (űrtartalma 35 cm³) és „B” bürettával (űrtartalma 10 cm³), másrészt meg kapilláris közvetítésével az „E” azotométerrel és az „F” abszorpcziós pipettával közlekedik. Az „A”-t „D”-vel vastagfalú, mintegy 3 mm. belső átmérőjű üvegcső köti össze. Fontos, hogy az „a” csap furata ugyancsak 3 mm-es legyen, és pedig azért, hogy az elemzés alatt a folyadék az „A” edényből a „D”-be akadálytalanul juthasson be. A „D”, „B” részt összekötő csőrész legalább 8 mm. belső átmérőjű legyen, hogy a folyadék a csapig könnyen keringhessen. A „D” edényen fölfelé, mielőtt a kapillárisba

folytatódnék, még egy golyószerű kiszélesedett rész is van, megakadályozására annak, hogy ha a folyadék habzik, a kapillárist el ne zárja.

A készüléket erős dróttal alkalmas állványra függesztjük fel; csapjait olyan csapkenőcscsel kenjük be, a mely egy rész gummi, egy rész paraffin s két rész vazelin összeolvasztása által készült.

A berendezésnek kiegészítő része, egy *mechanikai rázószerkezet*, mely arra való, hogy a bontás gyors lefolyását s a nitrogénoxid gyors elnyelését segítse elő. Ezt az állványra úgy kell felerősíteni, hogy egyrészt a reakcióedényt, másrészt, átkapcsolás útján az abszorpcziós pipettát rázza. A rázószerkezetet vízturbina, vagy még czélszerűbben elektromotor hajtja, melynek sebességét reosztáttal tág határok közt változtathatjuk.

A meghatározás részletei :

1. a levegőt ki kell űzni a készülékből;
2. az *aminovegyületet* el kell bontani;
3. a nitrogénoxidot el kell nyeletni s a *nitrogént* lemérni.

A levegőnek a készülékből való kiűzése végett az „E” azotométerben levő vízzel egyrészt a „g”, másrészt a „c” kapillárist megtöltjük. Majd „A”-ba annyi eczetsavat öntünk, hogy vele a „D” edény $\frac{1}{5}$ -éig megteljen. (Kényelmi szempontból a szintájt „A”-ban jelzéssel kell ellátni). Ezt az eczetsavat a „D” edénybe folytatjuk, miközben a „c” dugót akként forgatjuk el, hogy a „D”-ben levő levegő egy része rajta át a szabadba juthasson. Ezután az „A” tölcserén át annyi nátrium-nitritet folytatunk a készülékbe, hogy a „D” edény teljesen („C”-ig) megteljen s azonkívül az „a” csap felett még néhány cm^3 maradjon is. Ezzel a „c” csapot elzárjuk, az „a”-t kinyitjuk s a készüléket néhány pillanatig erőlyesen rázzuk. Az ekkor keletkező nitrogénoxid „D”-ből a folyadékot „A” felé szorítja. A „D”-ben egybegyült gázt (nitrogénoxidot meg levegőt) a „C” csapon át a szabadba bocsátjuk, miáltal a „D” edény újólág folyadékkal telik meg. Ezt az eljárást kétszer megismételjük, hogy a levegőt az edényből teljesen kiszorítsuk. Végül a „c” csapot elzárjuk s megkezdjük az *aminovegyület elbontását*. E végett az „a” csapot megnyitva, a bontóedényt a rázószerkezettel egybekapcsoljuk, megindítjuk a motort s sebességét akként állítjuk be, hogy a hajtókorong percenkint körülbelül 300—500 fordulatot végezzen.

A rázást addig folytatjuk, míg a fejlődő gáz a „D”-ben levő folyadékból annyit szorít „A”-ba vissza, hogy benne legfeljebb 20 cm^3 maradjon. (Ezt a rajta levő jelzésről láthatjuk.) Ha ez bekövetkezett, akkor az „a” csapot zárjuk, a „c” és az „f” csapokat pedig akként állítjuk be, hogy „D” és „E” közlekedhessék.

Az anyagból nitrogén- (amino-) tartalmához mérten 0.10 — 0.20 g -ot mérünk le (hogy legfeljebb 20 mg . nitrogén fejlődjék), feloldjuk 10 cm^3

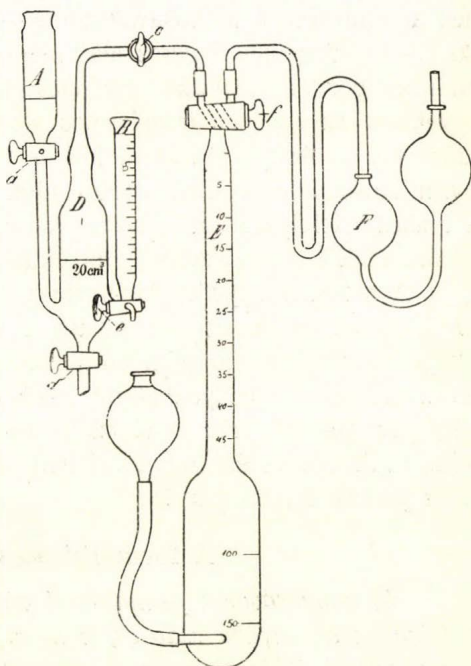
vízben s a „B” edénybe töltjük (főlösteget a rajta levő csapon bocsát-hatunk le) s ebből a szükséges mennyiséget az „e” csapon át a „D” edénybe folytatjuk. Ennek megtörténtével a készüléket a motor megindításával néhány perczig (rendszerint 5 perczig) rázzuk. Ha eközben azt tapasztalnók, hogy a reakziós folyadék erősen habzik, akkor a „B” tölcserén át kevés másodrendű octylalkoholt folytatunk hozzá.

A reakció befejeztével a „D”-ben egybegyült gázt az „A”-ba töltött folyadékkal a csapok megfelelő beállításával és az azotométerkörte lehető mélyre való sülyesztésével az „E”-be s onnan az abszorpciós pipettákba szorítjuk át. Erre a rázószereket a pipettával kapcsoljuk egybe és néhány perczig élénken rázzuk, miáltal a keletkező nitrogénoxidot teljesen elnyeletjük. Az így visszamaradó tiszta nitrogént az „E” azotométerbe szívjuk vissza s térfogatát a hőfok és nyomás kiegyenlítésével lemérjük. A műveletnek e része közben az „a” csapot nyitva kell tartani, hogy a „D”-ben esetlegesen keletkező nitrogénoxid ez irányban távozhassék. Az eredmény kiszámítása a

$$p = V_0 \frac{22,568}{M_x}$$

egyenlet alapján történik, melyben „p” a meghatározandó anyag mennyiségét, „V₀” a leolvasott és 0°-ra és 760 mm. nyomásra redukált gáztérfogatot, „M_x” pedig az anyag molekulatömegét jelenti.

A reakció tökéletes lefolyásának ellenőrzése céljából akként járhatunk el, hogy miután az azotométerben a nitrogén térfogatát leolvastuk, azt a „c” csapon át az azotométerkörte emelésével kiszorítjuk. Ennek megtörténtével az „a” csapot elzárjuk, majd a bontóedény (D) és az azotométer (E) között közlekedést létesítünk s azt a gázt, mely a bontóedényben az előbbi műveletek folyamán egybegyült, az azotométeren át az elnyelő pipettákba szorítjuk s néhány perczig rázzuk. A munka helyes végzése esetén az így átszorított gáz fennmaradó térfogatának 0.1 cm³-t meghaladnia nem szabad.



62. rajz.

A reakció befejeztével a „D” edény, továbbá az „A” és „B” tölcsek tartalmát a „d” csapon át lebocsáthatjuk, majd vízzel, alkohollal, éterrel utánnamosva tisztogathatjuk. Czélszerű azonkívül az abszorpciós pipetta és az azotométer közötti összeköttetést is megbontani, a kapillárist kitisztogatni és desztillált vízzel megtölteni, hogy a reakció folyamán kivált mangándioxid a kapillárisokat el ne dugaszolja.

Megjegyzések a módszerhez.

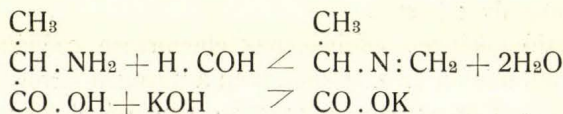
A carboxylcsoporthoz „α” helyzetben álló aminocsoportok — melynek a természetes aminosavak zöme — a leírt kísérleti viszonyok szerint 20 C°-on, átlagosan 5 perc alatt mennyiségileg hatnak. A lysinben levő aminocsoport a reakció tökéletes lefolyásához $\frac{1}{2}$ órát igényel. Ez egyébként az egyetlen természetes aminosav, melynek 5 percnél több időre van szüksége. Az ammonia az aminobázisok, továbbá a purin- és pyrimidinvegyületek általán több időt, rendszerint 5—8 órát igényelnek a reakció lefolyásához. Zavar elkerülése végett czélszerű őket chemiai módszerekkel a rendszerből eltávolítani.

A módszer egyetlen hibaforrása a kémszerek elég tisztasága esetén az, hogy az aminovegyület oldata a rendes kísérleti viszonyok mellett átlagosan 0.2 cm³ nitrogént tartalmaz elnyelve. Ezt a hibaforrást, a melyet leszámítással ellensúlyozhatunk, olyképpen küszöbölhetjük ki, hogy a végleges kísérlet előtt tájékoztató kísérletet végzünk. Ez egyébként a kémszerek ellenőrzése miatt is föltétlenül szükséges s az így talált értéket, mint javítást használjuk fel.

A formaltitrálás módszere.

Ha aminosavakat formalinnal elegyítünk, az aminosavak közömbös kémhatása savanyúba csap át, a mennyiben az aminocsoport formalinnal kondenzáció útján a savanyú vegyhatású methylen származékokat létesíti, melyek valamely bázissal, rendszerint káliumhydroxiddal, éppen úgy titrálhatók, mint a rendes carbonsavak.

A folyamat



egyenlet szerint folyik le és a mint látható, recziprok természetű s bizonyos idő multával egyensúlyi állapothoz vezet. A káliumhydroxid és a formalin mennyiségének növelésével azonban a reakciót módunk van irányítani, hogy az balról jobb felé, mennyiségileg menjen végbe. Ha indikátorul oly anyagot alkalmazunk, melynek színváltozása a hydroxylionnak csak megfelelő koncentrációjánál következik be, a mennyiségi

meghatározás lehetséges. Ily alkalmas indikátor a phenolphtalein, ha nem a gyöngye rózsaszín, hanem az erős vörös szín bekövetkezéséig titrálunk. Ilyen anyag a thymolphtalein is, csak hogy ennek színváltozása a hydroxylionnak még nagyobb koncentrációjánál következik be.

Kémszerek: a vizsgálat végzéséhez a következő oldatok szükségesek:

1. $N/5$ nátriumhydroxid-oldat;

2. $N/5$ sósavoldat;

3. a) phenolphtalein-oldat, mely 50 cm^3 alkohol és 50 cm^3 víz elegyében 0.5 g . phenolphtaleint tartalmaz, vagy

b) thymolphtalein-oldat, a melyet akként készítünk, hogy 0.5 g . thymolphtaleint 1 liter 93% -os alkoholban oldunk fel.

4. Formaloldat, a melyet minden vizsgálatot megelőzőleg frissen készítünk olyképpen, hogy a kereskedésbeli $30\text{--}40\%$ -os formalinoldatból 50 cm^3 -t 1 cm^3 phenolphtalein- vagy thymolphtalein-oldattal elegyítjük s utána annyi $N/5$ nátriumhydroxid-oldatot csepegtetünk bele, hogy az oldat gyengén rózsaszínűvé váljék.

Ellenőrzőoldat a titrálás végpontjának helyes megállapítására.

E végett 20 cm^3 desztillált víz meg 10 cm^3 formaloldat elegyéhez körülbelül félannyi $N/5$ nátriumhydroxid-oldatot csepegtetünk, mint a mennyi a tulajdonképpen meghatározáshoz szükséges volna. Ennek megtörténtével $N/5$ sósavval addig titrálunk vissza, míg erőteljes rázás után a folyadék gyengén rózsaszínt ölt fel. Azután egy csepp $N/5$ nátriumhydroxidot elegyítünk hozzá, miáltal a folyadék határozott vörös színt ölt. A titrálás végpontjaként az így létesített vörös szín szolgál.

A meghatározás végrehajtása.

A vizsgálandó anyagból körülbelül $1\text{--}2\text{ g}$ -ot 20 cm^3 vízben oldunk, az oldathoz 10 cm^3 formaloldatot elegyítünk, majd utána azonnal $N/5$ lúgot addig csepegtetünk bele, míg színe az ellenőrzőoldat színével egyenlővé válik.

Az így felhasznált $N/5$ lúgoldat köbczentimétereinek számából (V_0) az aminosav mennyisége a

$$p = V_0 \frac{M_x}{5000}$$

egyenlet alapján számítható ki, melyben p a meghatározandó anyag mennyiségét és M_x a meghatározandó anyag molekulaszúlyát jelenti.

Az aminosavakat rendszerint oldatokban kell meghatározni; melyekben az aminosavak mellett gyakran vannak meghatározást zavaró anyagok, így

a) phosphorsav, szénsav, stb. Ily esetekben ezeket az anyagokat el kell először távolítani. E célból az oldatból bizonyos mennyiséget

(50 cm³-t) 1 cm³ phenolphthaleinoldattal, majd 2 g. szilárd báryumchloriddal elegyítjük, azután addig rázzuk, míg a báryumchlorid teljesen feloldódik. Ezek után telített báryumhydroxidoldatot addig öntünk bele, míg az oldat élénk vörös színű lesz. Majd az elegyet legalább negyed óráig rázzuk és leszűrjük. A szüredéket $N/5$ sósavval a gyenge rózsaszín bekövetkezéseig visszatitráljuk, azután kiforrt vízzel 100 cm³-re feltöltjük. Ebből 20 cm³-t 10 cm³ formaloldattal elegyítünk, utána pedig azonnal $N/5$ lúgot addig csepegtetünk bele, míg színe az ellenőrző oldat színével egyenlővé válik.

b) ha az oldatban sok *ammonia* volna, ezt báryumhydroxidoldattal végzett túltelítés után, vákuumban desztillálással távolítjuk el, azután pedig sósavval a gyenge rózsaszín bekövetkezéseig visszatitráljuk, formaloldattal elegyítjük s utána azonnal $N/5$ lúggal, mint fentt megtitráljuk.

c) Erősen színes oldatokat (savhidrolizisnél) a titrást megelőzőleg szinteleníteni kell, hogy a reakció határát az indikátorral megállapíthassuk.

A szintelenítést következőképpen végezzük. Az oldatban ezüstnitráttal csapadékot létesítünk, mely a festőanyagokat is magával rántja. Ha az oldatban eredetileg nem volt sósav, akkor az ezüstnitrát hozzáöntése után sósavat elegyítünk hozzá, hogy csapadék létesülhessen. A fölös ezüstnitrátot az oldatból chloridokkal el kell távolítani, mert az elemzés későbbi folyamán zavart idézhet elő.

Az eljárás kivitele a fentebbiek tekintetbe vételével a következő: A vizsgálandó oldatból 25 cm³-t, miután előzőleg meggyőződünk arról, hogy sósavtartalma körülbelül $N/10$ (ha erősebb volna, lúggal tompítjuk, ha pedig gyengébb lenne, akkor savval erősítjük), főzőpohárba töltünk, 4 cm³ $N/2$ báryumchloridoldattal, majd 20 cm³ $N/3$ ezüstnitrátoldattal elegyítjük. Azután a csapadékot a szűrőn összegyűjtjük, kimossuk, majd a szüredékbe az aminosav mennyiségét az előbb ismertetett módon megállapítjuk.

Ha a fenti eljárással a folyadékot nem sikerült volna teljesen szinteleníteni s félő, hogy a végpont helyes felismerését a folyadék árnyalata módosítja, akkor vagy úgy járhatunk el, hogy az ellenőrzőoldat színárnyalatát alkalmas festőanyaggal, pl. Bismarck-barnával, Tropaeolin O vagy OO-al¹ a titrálandó folyadék színéhez hasonlóvá változtatjuk, vagy pedig indikátorként az elektromos áramot alkalmazzuk.

B) Aromás aminosavak.

Mennyiségük meghatározására a 236—238. számú oldalon ismertetett módszereket alkalmazzuk.

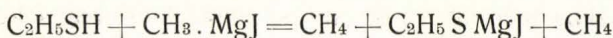
¹ E festékekből 0.2 g.-ot oldunk 1 liter vízben.

A thioalkoholok mennyiségi meghatározása.

A thioalkoholok mennyiségi meghatározására két módszer használatos.

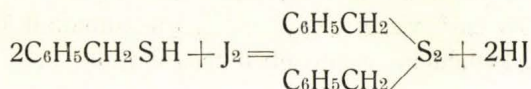
1. Zerewitinoff-féle magnesiummethyljodidos eljárás, s
2. a jóddal való titrálás.

Az első módszer azon alapszik, hogy e vegyületek is, miként az alkoholok, a bennük lévő aktív hidrogénatom miatt magnesiummethyljodiddal a



egyenlet szerint, metán fejlődése közben, alakulnak át.

A második módszernek alapja az, hogy híg N_{10} jóddal



egyenlet értelmében alakulnak át.

Az első módszert úgy alkalmazzuk, mint azt az alkoholoknál leírtam; a második módszer szerint pedig úgy járunk el, hogy a vizsgálandó anyagból 0.2—0.3 g.-ot 200—250 cm³-es lombikba mérünk, 25 cm³ vízzel és 25 cm³ N_{10} alkoholos jóddal elegyítjük. Sötét helyen 2—3 óra hosszat állni hagyjuk, azután a felesleges jódot nátriumthiosulfátoldattal titráljuk. Időközben meghatározzuk 25 cm³ jóddatnak titerét is. A két mérés közötti különbség megadja a mercaptánok által felhasznált jód mennyiségét. A mercaptánok súlyát a

$$p = V_0 \frac{M_x}{10,000}$$

egyenlet alapján számítjuk ki. V_0 a felhasznált N_{10} jóddat cm³-einek száma, „ M_x ” az anyag molekulásúlya.

A thioéterek mennyiségi meghatározása.

A thioéterek mennyiségi meghatározását úgy végezzük, hogy egyes fém sókkal, nevezetesen mercurichloriddal lecsapjuk s e csapadék súlyát határozzuk meg.

A telítetlen kettős kötésű vegyületek mennyiségi meghatározása.

E vegyületek mennyiségi meghatározására a 174—179. oldalon ismertet reakciók között azok a legalkalmasabbak, a melyek halogénaddíción alapulnak. A halogének közül főként a jódot és a brómot alkalmazzuk. E módszerek gyakorlatilag azért célszerűek, mert a felesleges bróm, illetőleg jód mennyiségét könnyű meghatározni.

1. Mennyiségi meghatározás brómoldattal.

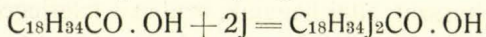
A meghatározandó anyagból ismert mennyiséget fölös, megmért mennyiségű brómoldattal elegyítünk s a reakcióban fel nem használt részletet visszamérjük.

Kémszerekül a következő anyagokat használjuk: $N/1-N/2$ széntetrachloridos brómoldat, $N/10$ nátriumthiosulfát és 10%-os káliumjodid-oldat.

A vizsgálat kivitele céljából 0.25 g. anyagot 500 cm³-es üveg-dugós palaczkba mérünk le: 10 cm³ széntetrachloridban feloldjuk, vagy finoman elosztjuk, azután a fenti brómoldatból 20 cm³-t öntünk hozzá. A palaczkot elzárjuk, sötét helyen, körülbelül 18 óra hosszat állani hagyjuk; azután a palaczkot hűtőkeverékbe tesszük, 20—30 cm³ káliumjodidoldattal és 75 cm³ vízzel elegyítjük és a felszabadult jódot nátriumthiosulfátoldattal, keményítő jelenlétében megtitráljuk.

2. Mennyiségi meghatározás jódoldattal.

Lehet a kettős kötésű vegyületek mennyiségét jóddal is meghatározni. A mercurichloridot tartalmazó alkoholos jódoldatnak ugyanis az a sajátja, hogy telítetlen vegyületekkel addicziós jódszármazékokat létesít. Az addiczióra felhasznált jód mennyiségéből a



egyenlet szerint következtetünk a telítetlen vegyület mennyiségére.

Kémszerek:

1. Jódoldat. Feloldunk egyrészt 25 g. jódot, másrészt 30 g. mercurichloridot 500—500 cm³ 95%-os alkoholban és e két oldatból egyenlő térfogatokat, használat előtt 24 órával összeelegyítünk.

2. 24 g. nátriumthiosulfátból készítünk egy liter oldatot.

3. 3.874 g. káliumbichromátból készítünk egy liter oldatot.

4. Chloroform.

5. 10%-os káliumjodidoldat.

6. Keményítőoldat.

A vizsgálat kivitele céljából a nátriumthiosulfátoldat titerét kell megállapítani. E végett üveg-dugós palaczkba öntünk 10 cm³ 10%-os káliumjodidoldatot, 5 cm³ sósavat, azután hozzáelegyítünk 20 cm³ káliumbichromátoldatot. A bichromátoldat mindegyik cm³-e pontosan 0.01 g. jódot szabadít fel. Most addig csepegtetünk az oldatba nátriumthiosulfátoldatot, míg az oldat gyengén sárgás színt ölt. Ha ez bekövetkezett, 1—2 csepp keményítőoldatot elegyítünk hozzá s az oldatot jól összerázzuk, hogy az oldat élénken megkéküljön végre folytatjuk a nátriumthiosulfáttal a titrálást addig, míg a kék színeződés teljesen megszűnik.

A nátriumthiosulfátoldat titerének megállapítása után, a vizsgálandó anyagból lemérünk 0·5—1 g.-ot 500—800 cm³-es üveg dugós palaczkba. Ráfolyatunk 10 cm³ chloroformot és pontosan 25 cm³ jóddoldatot. Ha az oldat a jóddoldat hozzáelegyítése után megzavarosodnék, még addig öntünk a palaczkba chloroformot, míg a zavarosodás megszűnik. Ha az oldat rövid idő múlva elszíntelenedik, hozzáelegyítünk még 25 cm³ jóddoldatot, illetőleg annyit, a mennyi elég, hogy a folyadék két óra múlva is még erősen barna legyen. Az így elkészített oldatot 12 óra hosszat sötét helyen állni hagyjuk, azután 20 cm³ káliumjodidoldattal és 300—500 cm³ vízzel elegyítjük. Ha erre vörös csapadék válnék ki, ez azt jelentené, hogy kevés káliumjodidoldatot alkalmaztunk. Ezt a hibát akként javíthatjuk ki, hogy a káliumjodidoldatból újabb részletet elegyítünk az oldathoz. Ha a vörös csapadék teljesen feloldódott volna, nátriumthiosulfátoldatból annyit csepegtetünk az elegyhez, míg a chloroformos oldat már csak gyengén színes. Ezután 1—2 csepp keményítőoldatot elegyítünk az oldathoz és nátriumthiosulfátoldattal addig titráljuk, míg az elegy teljesen elszíntelenedik. Egyeidejűleg a 25 cm³ jóddoldat jódtartalmát is teljesen hasonló módon meghatározzuk. A két mérés közötti különbség az addiczióra felhasznált jód mennyiségét adja.

Mindkét eljárásnál az anyag mennyiségét (p) a molekulasúlya (M_x) segítségével a

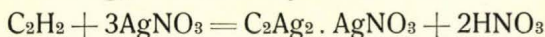
$$p = V_0 \frac{M_x}{20,000}$$

egyenlet alapján számítjuk ki; az egyenletben V₀ a vegyület által elnyelt brómnak illetőleg jódnak, N/10 oldat cm³-ben kifejezett mennyiségét jelenti.

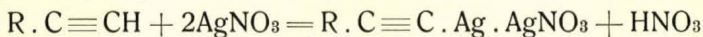
A hármaskötésű vegyületek mennyiségi meghatározása.

Az ezüstnitráttal végzett térfogatos elemzés módszere.

A hármas kötésű vegyületeknek mennyiségi meghatározására alkalmas az ezüstnitráttal szemben tanúsított magatartásuk. A reakciót kifejezik a következő egyenletek: acetylénnel



homolog szénhydrogénekkel



E szerint a keletkező salétromsav mennyiségéből következtetünk a hármaskötésű szénhydrogén mennyiségére. Szükséges oldatok:

1. N/2—N/5 ezüstnitrát (vizes, vagy alkoholos oldat).
2. N/10 savmérőoldat.
3. Methylorange, mint indikátor.

Kivitel:

Az elemzendő anyagból 0·2—0·3-et vízben, alkoholban, vagy acetonban oldunk, azután ismert térfogatú (25—50 cm³) ezüstnitrátoldattal elegyítjük, a kiválot csapadékról az oldatot leszűrjük és az oldatban levő savat N/10 savmérőoldattal, methylorange jelenlétében megíttráljuk. Az eredményt

$$p = V_0 \frac{M_x}{10,000}$$

illetőleg acetylénél a

$$p = V_0 \frac{26}{20,000}$$

egyenlet alapján számítjuk ki. Az egyenletben V_0 a N/10 savmérőoldat cm³-einek számát, M_x pedig a meghatározandó anyag molekulaszúlyát jelenti.

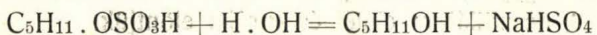
FÜGGELÉK.

A szerves anyagok analizisénél alkalmazott kémszerek és tisztaságuknak ellenőrzése.

Alkoholok.

Amylalkohol.

A kereskedésbeli amylalkohol nem tiszta. Szennyezéseitől legkönnyebben úgy tisztíthatjuk meg, hogy *amylkénsavas káliummá* alakítjuk át. E végett 90 súlyrész amylalkoholt erős hűtés közben, 100 súlyrész tömény kénsavval elegyítve, folytonos hűtés közben apró részletekben lassan még 100 súlyrész 80%-os füstölgő kénsavval keverjük, olyképpen, hogy elegyedés közben hőfokemelkedés ne következék be. Az elegyet 12 óráig hűtés közben állani hagyjuk, majd óvatosan jégre öntjük és vízzel felhígítjuk. Az így keletkezett tiszta oldatot krétával, vagy oltott mészszel közömbösítjük, megszűrjük s nátriumcarbonáttal nátriumsóvá alakítjuk, majd a carbonáttól leszűrve, vákuumban beszárítjuk. Az amylkénsavas nátrium teljesen vegytiszta, zsírfényű, kristályos tömeg. E sóta kikristályosítás után, vízfürdőn 5 órán át, 10%-os kénsavval főzzük, mikor a következő egyenlet értelmében:



az amylalkohol kiválik. A felszabadult alkoholt ekkor választótölcsérben a kénsavas résztől elkülönítve, nátriumcarbonáttal savtalanítjuk, végül pedig vákuumból átdesztilláljuk.

A termék nem egynemű, a különböző amylalkoholok, nevezetesen az optikailag inaktív „ α ” — izóamylalkohol, az aktív balraforgató amylalkohol (elsőrendű β — izóamylalkohol), úgyszintén kevés jobbraforgató, továbbá elsőrendű u. pentyl — és másodrendű α — normál pentylalkohol elegyből áll, miáltal fizikai állandói, nevezetesen a forráspontja, a fajsúlya, az optikai aktivitása stb. bizonyos határok között ingadozik. Analizishez a további tisztogatása szükségtelen.

Fizikai állandói:

forráspontja 760 mm. nyomás alatt	129—131 C°
fajsúlya 15 C°-on	0.8142
olvadáspontja	—134 C°

Éthylalkohol.

A kereskedésbeli éthylalkohol rendszerint 96%-os, melyből víztőlmentes alkoholt különféleképpen állíthatunk elő:

a) Az alkoholt 2—3 napig közönséges hőfokon égetett mészszelet állani hagyjuk s azután ledesztilláljuk. A párladék elejét és utolját külön gyűjtjük össze. A középső részlet víztől mentes.

b) Az alkoholt vízfürdőn $1\frac{1}{2}$ —2 órán át, visszafolyó hűtővel ellátott edényben, égetett mészszelet főzzük s ezután ledesztilláljuk.

Ha az alkohol 5%-nál több vizet tartalmazna, akkor ezt az eljárást 2—3-szor meg kell ismételni.

c) Arra, hogy alkoholt víztől mentesítsük, végül kényelmesen felhasználhatjuk az alumíniumamalgámot is, melyet zsirtalanított alumíniumforgácsból olyképpen állíthatunk elő, hogy a fémes alumíniumot nátriumhydroxiddal addig maratjuk, míg a hidrogénfejlődés megindul, azután az alumíniumot vízzel lemoszuk és $\frac{1}{2}$ —1%-os mercurichlorid-oldattal amalgamozzuk. Az így előkészített alumíniumot használatig, beköszörült üveg dugós edényben tartjuk el.

Az alumínium-amalgám a vegytiszta alkohollal szemben hatástalan, de az alkoholban levő legcsekélyebb víz jelenlétében hidrogénfejlődéssel alumíniumhydroxidot létesít. Azonban még az ily módon víztelenített alkohol sem vegytiszta, minthogy hosszabb állás után, káliumhydroxidosa oldata még mindig megbarnul.

Teljesen vegytiszta, víztől mentes alkoholt következőképpen állíthatunk elő: az alkoholt porrá tört káliumpermanganáttal rázzuk s néhány órán át állani hagyjuk; azután porrá tört calciumcarbonáttal keverve, ledesztilláljuk. A desztillátum elejét és utolját elöntjük.

A vegytiszta alkohol teljesen színtelen, vízfürdőn maradék nélkül elpárologtatható s ha tenyerünkön szétdörzsöljük, sajátságos szagot áraszt. A megnedvesített lakmuszpapíros színét nem változtatja meg. Két-három térfogat vízzel hígítva, a tiszta alkoholnak nem szabad opalizálnia, tehát gyantától mentesnek kell lennie. Hydrogénsulfidos víztől megfestődnie, csapadékot, vagy zavarodást létesítenie nem szabad. Káliumpermanganáttal elegyítve ne színtelenedjék el gyorsan, mert az acetón, allylalkohol, formaldehyd, vagy hangyasav jelenlétére mutatna. A híg brómoldatot se színtelenítse el, végül a víztől mentes rézsulfátot se fesse kékre.

Fizikai állandói:

forráspontja 760 mm. nyomás alatt ---	78.4 C°
fajsúlya 15.5 C°-on ---	0.7938
olvadáspontja ---	—117.3 C°

Methylalkohol.

A közönséges, kereskedésbeli methylalkohol számos szennyezést, (így különösen ecetsavat, acetont, allylalkoholt stb.) tartalmaz. A vegytiszta methylalkoholt oly módon állíthatjuk elő, ha oxálsavas, vagy benzoésavas methyléterre alakítva át, ezt az észtert 100 C^0 körül elszappanosítjuk.

E célból a kereskedésbeli methylalkoholból 1 molekulasúlynyit 1 molekulasúly oxálsavanhydriddel, vagy benzoésavanhydriddel főzzük; az ekként keletkezett észterből egy molekulasúlynyit $1\frac{1}{2}$ molekulasúly vízben oldott nátriumhydroxiddal egy órán át, visszacsepegő hűtővel fűszerelt lombikban főzzük és a kiváló *alkoholt* ledestilláljuk. A desztillátumot káliumcarbonáttal elegyítve, két rétegre különítjük el s a felső methylalkoholból álló réteget leppipetázva, vagy választó tölcserben különválasztva, az éthylalkoholnál ismertetett módok valamelyikével víztelenítjük.

A vegytiszta methylalkohol teljesen színtelen, csészében vízfürdőn maradék nélkül teljesen elpárolog, a nedves lakmuszpapiros színét nem változtatja meg, 2—3 térfogat vízzel összerázva, nem opalizál (gyanta); hidrogén-szulfidos víz nem festi meg, sem csapadékot nem idéz elő benne. 1 cm^3 -e 10 cm^3 nátriumhydroxiddal és néhány csepp jódkáliummal elegyítve, sárgaszínű jodoformcsapadékot ne adjon (acetont); káliumpermanganáttal gyorsan ne színtelenedjék el, tehát acetont, allylalkohol, formaldehyd, hangyasav ne legyen benne. A híg brómoldatot ne színtelenítse el s végül a víztől mentes réz-szulfátot ne fesse kékre.

Fizikai állandói:

fajsúly 15 C^0 -on.....	0.796
forráspontja 760 mm. nyomás alatt.....	66 C^0
olvadáspontja	-94.6 C^0

Aminoguanidin.

Ennek előállítására Thiele szerint 208 g. nitroguanidint 700 g. zinkporral és annyi vízzel meg jéggel keverünk, hogy a keverék sűrű pép legyen. Azután kaválás közben, beleöntünk 124 g. kereskedelmi jég-czetet, egyenlő térfogatú vízzel felhígítva. Közben jeget téve belé, gondoskodunk, hogy hőmérséklete 0^0 fölé ne emelkedjék. Ha már minden ecetsavat beöntöttünk, a minék 2—3 percen belül meg kell történni, a jég-hozzáadogatását beszüntetjük s hagyjuk, hogy a hőmérséklet magától, lassan 70^0 -ra emelkedjék. A folyadék e közben megsűrűsödik és megsárgul. A megsárgulást melléktermék okozza. Várunk míg 40 — 45^0 -on a szüredékpróba ferrosóoldattal és nátriumhydroxiddal nem pirosodik meg. A reakció vége felé rendszeren gáz fejlődik, midőn a folyadék szintjét nagy

buborékú habréteg takarja. Most a terméket leszűrjük és a vízzel elegyített szüredékbe elegendő sósavat öntünk, hogy az eczetsavat kihajtsuk, végül az oldatot vízfürdőn, félliternyre bepárologatjuk. A kihűlt, gyengén eczetsavas folyadékba, tömény bikarbonátoldatot öntünk, melyben megelőzőleg csekély chlorammoniumot oldotunk fel, 24 órán keresztül állani hagyjuk a lecsapódott aminoguanidincarbonátot hideg vízzel kimossuk.

Ebből a sóból mások könnyen előállíthatók. A bicarbonát olvadáspontja bomlásközben 172° , a chlorhydráté 163° .

Benzol.

A kereskedelembe kapható közönséges benzolban a homologsorbeli szennyezéseken kívül rendszerint még több-kevesebb széndisulfid és thiofén is szokott lenni. A széndisulfid eltávolítása végett a benzolt tömény káliumhydroxidoldattal jól összerázzuk, mire a széndisulfid xantogénsavas káliummá alakul át. A thiofén eltávolítása végett aluminiumchloriddal, vagy tömény kénsavval rázzuk össze, nátriumcarbonátos vízzel kimossuk, majd fémes nátriummal kiszárítjuk és gőzsűrítő-cső alkalmazásával ledestilláljuk.

A vegytiszta benzol teljesen színtelen, átlátszó folyadék. Tömény kénsavval és isáttinnal elegyítve, kékre színeződnie (thiofén) avagy fémes higanynyal összerázva, a higanyt megfeketítenie, valamint desztillált vízzel összerázva, a víz közömbös vegyhatását megváltoztatnia nem szabad. Óraüvegen teljesen el kell illannia maradék nélkül.

A vegytiszta benzolnak nevezetesebb fizikai állandói a következők:

forráspontja 760 mm. nyomás alatt	80.5 C ⁰
olvadáspontja	5.4 C ⁰
fajsúlya 15 C ⁰ -on	0.8841

Benzolsulfosavchlorid.

Előállítására melegítsünk vízfürdőn benzolsulfosavas nátriumot egyenlő mennyiségű phosphorpentachloriddal mindaddig, míg a sósav fejlődése teljesen megszűnik. Ennek bekövetkeztével a reakziós tömeget öntsük vízbe. A lecsapódó olajat mossuk ki vízzel, oldjuk 2—3 térfogat éterben és állati szénnel színtelenítsük. Forráspontja 10 mm.-nél 120° ; olvadáspontja 14° .

Benzoylchlorid.

500 cm³-es lombikban elegyítsünk 50 g. száraz benzoésavat 90 g. phosphorpentachloridhoz és a keveréket rázzuk össze. A reakció rendesen önként bekövetkezik; ha így nem következne be, gyengén melegítsük fel. Erre a tömeg élénk sósavgázfejlődés közben folyékonyvá válik.

Mihelyt az összes benzoésav feloldódott, a reakció végbement. A folyadék ekkor benzoylchloridból, phosphoroxychloridból és kevés fölösleges phosphorpentachloridból áll. Ha még phosphorpentachlorid feloldatlanul volna a folyadékban, a folyadékot öntsük le és frakcionálva, desztilláljuk. A 140 és 210° közt elpárolgott rész tartalmazza a benzoylchloridot. Ezt a részt új desztillálással tisztítjuk. A benzoylchlorid forráspontja 199°. A termék körülbelül 50 g. A készítményt jól zárt edényben tartjuk, hogy a levegő nedvessége hozzá ne férjen.

Parabrombenzoylchlorid.

Parabrombenzoésavat dörzsöljünk össze egyenlő mennyiségű phosphorpentachloriddal; a keveréket melegítsük fel és az e közben fejlődő sósav legnagyobb részének elillanása után vákuumból frakcionáljuk. Olvadáspontja 42°. Forráspontja 120 mm. nyomás alatt 174°. Benzolban és ligroinban könnyen oldódik.

Orthobrombenzoylchlorid.

A parabrombenzoylchlorid előállításánál használt eljárás alkalmazható. Egy légköri nyomás alatt bomlás nélkül desztillálható. Folyékony. Forráspontja 241—243°.

Carbamidchlorid.

4 cm. átmérőjű és 60 cm. hosszú üvegcsőben, 30 g. ammoniumchloridot hevítsünk légfürdőn, körülbelül 400°-ra és rajta át, erős áramban kénsavval jól megszárított phosgént hajtunk át. A carbamidchlorid szúrós szagú, szintelen folyadék alakjában lassan átdestillálódik és majdnem hüvelyk hosszúságú, széles tükben szilárdul meg, melyek 50°-on olvadnak. A chlorid már 61—62°-on elillan és hosszas állás közben polimerizálódik, miért ajánlatos, ha előállítása után rögtön felhasználjuk. Nedves levegőn, vízzel érintkezve, szénsavvá és ammoniumchloriddá alakul. Előállításakor közvetlen napfénynek kitenni nem szabad.

Chloroform.

A kereskedésbeli chloroformban rendesen alkohol van, melyet vízzel rázva, eltávolíthatunk; a víztől calciumchloriddal szárítjuk meg, azután ledestilláljuk.

A chloroformnak teljesen víztisztának kell lennie, ilyen állapotban 15 C°-on fajsúlya 1·490—1·493, forráspontja 760 mm. nyomás alatt 62·05 C°, 2 térfogat vízzel rázva, térfogatát szembetűnően megváltoztatnia nem szabad. Az összerázáshoz használt víz a kémpapirosok színét ne változtassa meg s ezüstnitráttal leggyengébben se závarodjék meg. Óraüvegre cseppentve, már közönséges hőfokon is maradék nélkül illanjon el.

Diazómethán.

Kereskedésben kapható methyluretánt higítsunk fel egyenlő térfogatú száraz éterrel és hajtsunk át rajta arzéntrioxiddal salétromsavból fejlesztett vörös gőzöket, erős lehűtés közben mindaddig, míg a folyadék piszkos szürkévé válik. Ha már ezt az új színt felvette, akkor vízzel és nátriumcarbonáttal mossuk ki és nátriumsulfáttal szárítsuk meg.

Ezután 1—5 cm³ nitrosomethyluretánoldatot melegítsünk hűtővel egybekötött kis lombikban, vízfürdőn, 30—50 cm³ éterrel és 0.6 térfogatnyi 25%-os methylalkoholos káliumhydroxidoldattal. A folyadék legott megsárgul, s a lombik meg a hűtő megtelik sárga gőzzel, miközben a szintén megsárgult éter a hűtő felé indul. Addig desztilláljuk, míg a desztillált rész maradéka és a lecsepegő éter szintelenné lesz, 1 cm³ nitrosoéterből 0.18—0.20 g. diazomethán keletkezik.

Diphenylcarbamidchlorid.

Oldjunk 250 g. diphenylamint 700 cm³ chloroformban és elegyítsünk hozzá 120 cm³ víztől mentes pyridint. Ezt az elegyet lombikban hűtsük 0°-ra és hajtsunk bele 147 g. phosgént, 5—6 órai állás után a chloroformot vízfürdőn desztilláljuk le és a maradékot 1500 cm³ borszeszből kristályosítsuk ki. 300 g. kristályos carbaminsavchlorid keletkezik s az anyalúgban sósavas pyridin marad. Ha 1 liternyi borszeszből újra átkristályosítjuk, a diphenylcarbaminsavchlorid teljesen tiszta lesz. Olvadáspontja 84°. A phenolcarbonsav kivételével valamennyi phenolra nézve kiváló kémszer.

Eczetsav.

A kereskedésbeli eczetsavban mindig van víz. Víztől mentes savat következőleg állíthatunk elő. Tömény kénsavból egy molekulasúlynyit nagyobb lombikba öntve, két molekulasúly frissen olvasztott, finom porrá szétörzsölt, víztől mentes nátriumacetáttal, majd víztől mentes nátriumphospháttal elegyítjük, azután ledesztilláljuk s a terméket phosphor-pentoxidról még egyszer ledesztilláljuk.

A sav teljesen víztiszta s fajsúlya 15 C°-on 1.057. Olvadáspontja 119 C°. Híg vizes oldata hydrogénsulfiddal, ezüstnitrát és báriumhydroxid oldatával még huzamosabb állás után, úgyszintén ammoniával túltelített oldatban hydrogénsulfiddal ne zavarodjék meg, vagy ne színeződjék. Az indigóoldatot hevítéskor ne szintelenítse el, úgyszintén a káliumpermanganát híg vizes oldatát se, a mi kozmás anyagok jelenlétére vallana. Ha az eczetsav kénessavat tartalmazna, ezt elárulja az, hogy a hydrogénsulfidot tejszerűvé változtatja, akkor ólomperoxidról, vagy barnakőről átdestilláljuk.

Eczetsavanhydrid.

Retortában, 70 g. porszerű, víztől mentes nátriumacetáthoz alkalmas tölcsérből 50 g. acetylchloridot csepegtetünk. Mikor a chloridnak körülbelül felét becsepegtettük, megszüntetjük pár pillanatra a becsepegtetést, a pépszerű tömeget üvegrúddal jól összekeverjük s a csepegtetést csak azután folytatjuk és fejezzük be. Ha az acetylchlorid hirtelen hozzáöntés következtében szétbontatlanul desztillálnának át, ezt vissza öntjük a nátriumacetátra. Eltávolítván a választótölcsért, a retorta tubusát elzárjuk parafadugóval és az anhydridet a sómaradékról ledesztilláljuk, folyton mozgatott gázlámpa világító lángját alkalmazva. A desztillátumot 3 g. finoman porított, víztől mentes nátriumacetátról részletekben desztilláljuk le. Így a netán változatlan acetylchloridnak utolsó részét is teljesen eczetsavanhydriddé alakíthatjuk. A termék körülbelül 50 g. Az eczetsavanhydrid forráspontja 138° .

Acetylchlorid.

Kigyóyszerűen görbitett hűtővel összekötött frakcionáló lombikba 100 g. jégezetet öntünk, hideg vízzel hűtjük és tölcsérrel 80 g. phosphor-trichloridot csepegtetünk az eczetsavba; azután a lombikot nagyobb porcelláncsészébe merítjük, melyben $40-50$ fokos víz van és ezen a hőmérsékleten addig tartjuk, míg a kezdetben nagyon élénk sósavfejlődés csilapodik és a folyadék, mely melegítés előtt egyenmő volt, két rétegre különül. Az acetylchloridot, mely a felső rétegben gyűlt össze, az alsó rétegben levő nehezebb phosphorsavtól úgy választjuk el, hogy a lombikot erős forrásban levő vízfürdőn addig tartjuk, míg több acetylchlorid már nem desztillál át. Minthogy az acetylchloridot a levegő nedvessége könnyen szétbontja, a desztillátumot ne nyílt edénybe desztilláljuk, hanem vezessük a hűtőcsövet légmentesen szívó palaczkba, melynek tubusát chlorcalciumcsővel kötöttük össze. Tisztítás után a termék $80-90$ g. A tiszta acetylchlorid forráspontja 51° .

Hydrazinek, hydrazidek és szénsavhydrazidek.

Phenylhydrazin.

10 rész anilint, 200 rész füstölő sósavban oldunk, jéggel 0°C -ra lehűtjük, majd 7.5 nátriumnitritből és 50 súlyrész vízből készített oldattal elegyítjük; azután 45 súlyrész zinkchlorid és 45 súlyrész tömény sósav keverékét öntjük az elegyhez. A rövid időn belül előállott kristályos tömeget, a sósavhydrazint leszűrjük, az anyalúgjától megfosztott sót fölös nátriumhydroxiddal rétegezzük és választó tölcsérben éterrel kioldjuk. Az éteres oldatot 12 óra hosszat káliumcarbonát fölött szárítjuk,

azután megszűrjük, besűrítjük, a maradékot pedig vákuumból ledesztilláljuk. A phenylhydrazin a levegőn nagyon érzékeny, ezért jól záró edényben levegőtől és fénytől megóva tartjuk el. Lehűtés alkalmával megszilárdul és 19.6°C -on újból megolvad. Forráspontja közönséges nyomás alatt 241°C -on van; ezen a hőfokon már bomlik kissé.

A phenylhydrazin erős redukáló hatású; a Fehling-féle oldatot már hidegen elbontja, miközben anilinre és ammoniára bomlik.

Benzylphenylhydrazin.

2 molekula phenylhydrazin és 1 molekula benzylchlorid közönséges hőmérsékleten, bizonyos idő elteltével, hűtés nélkül könnyen vegyül. Közben tömegük erősen felmelegszik. Lehűtés után vízfürdőn az egészet újra fölmelegítjük és rá vizet öntünk. A sósavas phenylhydrazin feloldódik, míg a benzylphenylhydrazin mint nehéz olaj teljesen oldatlanul visszamarad. Tisztításra étert használunk, azután az étert desztillált vízzel kimossuk és hígított sósavval összerázzuk, ebben a benzylphenylhydrazin chlorhydrátja oldódik, míg a tisztátalanságok az éterben maradnak. A chlorhydrát oldatát vízfürdőn párologtatjuk be. A só tömény sósav alkalmazására, fehér tűk alakjában válik ki.

A szabad bázist káliumhydroxiddal állítjuk elő. Barnába játszó nehéz olaj, a mely 38 mm. nyomás alatt $216\text{—}218^{\circ}$ között szétbontatlanul desztillálható. A tiszta bázis hígított sósavban tökéletesen oldódik. A benzylphenylhydrazin huzamosab állás közben részben benzalbenzylphenylhydrazinná változik, mely alkoholban nehezen oldható s könnyen tévedésbe ejt.

Parabromphenylhydrazin.

20 g. phenylhydrazint 200 g. 1.19 fajsúlyú sósavba öntünk és a lerakódott sót a folyadékban egyenletesen szétosztjuk. Azután lehűtjük 0° -ra és $10\text{—}15$ perczig tartó erős rázás közben belécsepegtetünk 22.5 g. brómot. 24 órai állás után a kristályosan kivált reakziós termékről leszívjuk az anyalúgot. A szűrőn maradt tömeget kimossuk, kevés hideg sósavval feloldjuk vízben és nátriumhydroxiddal bontjuk el. A bázis szilárd, kristályos pelyhekben válik ki, éterrel kioldjuk, az éter elpárologtatása után forró vízből kikristályosítjuk. A sósavas anyalúgban bromdiazobenzolchlorid van; ezt 60 g. stannochloriddal redukáljuk. A csapadékról a folyadékot leszívjuk és erős savval kimossuk, vízzel és főlöszleges alkalifémhydroxiddal keverjük és a bázist úgy tisztítjuk meg, mint előbb leirtam.

A p-bromphenylhydrazint fénytől, levegőtől lehetőleg meg kell óvni, tehát jól záró, színes palaczkokba kell eltenni, melyekből a levegőt széndioxiddal, vagy világítógázzal már eleve eltávolítottuk. Jól

kristályosítva és eléggé kiszárítva, éveken át változatlanul marad. A megszínesedett készítményt vízből újra kikristályosítjuk, midőn tiszta terméket kapunk.

Tiszta p-bromphenylhydrazin 107—109 fokon olvad. Egyik könnyen előállítható származéka, az acet-p-bromphenylhydrazin, 167 fokon olvad.

β-naphtylhydrazin.

50 g. β-naphtylamint eldörzsölünk nagyon finoman ugyanakkora tömegű erős sósavval, azután 400 g. (1·1 fajsúlyú) sósavval együtt palaczkba öntjük, jól lehűtjük és erős rázás közben, lassan, kiszámított mennyiségű nátriumnitrittel elegyítjük. Leszűrés után a szüredéket gyors keverés közben, 250 g. kristályos stannochlorid hideg sósavas oldatába öntjük. Azután vízfürdőn addig melegítjük, míg a csapadék nagyobb része feloldódik és a folyadék majdnem elszíntelenedik.

A lehűtött oldatból a sósavas hydrazin gyengén színezve, kristálypépszerűen csaknem teljesen kiválik. Lehetőleg csekély vízből kristályosítjuk és a szabad bázist nátriumhydroxiddal, vagy nátriumcarbonáttal, esetleg bicarbonáttal csapjuk ki a forró oldatból. E kémszerekből nagy fölösleget ne alkalmazzunk. Ilyenformán a vízből a hydrazin kis, színtelen, fénylő lemezek alakjában, válik ki. Olvadáspontja 124—125°. A naphtylhydrazin, valamint származékai, különösen nedves állapotban, fény iránt érzékenyek. Levegőn lassan oxidálódnak, miközben megvöröszödnék. Valamivel állandóbb a chlorhydrát és az oxalát.

Metanitrophenylhydrazin.

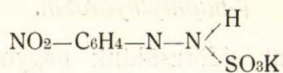
10 g. nitroanilint, melegítéssel, 100 g. tömény sósavban oldunk, azután lehűtjük. Ilyenkor a sósavas nitroanilin részben kiválik. Ezt az oldatot 35 g. vízben oldott 5 g. nátriumnitrittel diazotáljuk. A megbarnult folyadékot időnként fölkeverjük, hogy a kikristályosodott sósavas nitroanilin feloldódjék. A diazotált oldathoz 32 g. stannochloridból és tömény sósavból készült oldatot csepegtetünk, figyelve arra, hogy a hőmérséklet 0° fölé csak kevéssé emelkedjék, mert különben a diazovegyület nitrogénfejlődés közben szétbomlik.

A redukálás befejezésével, a kivált csapadékot leszűrjük, majd sok forró vízben föloldjuk és a meleg, barna folyadékot hydrogénsulfidot hajtunk át. Az ónsulfidról leszűrt, világossárga oldatból a sósavas m-nitrophenylhydrazin laza, rövid, sárgás, áttetsző táblákban válik le.

A m-nitrophenylhydrazin bázisát sósavas sójából nátriumacetáttal választhatjuk le. Ez a termék alkoholból kanárisárga, finom tűk alakjában kristályosodik ki s 93 C°-on olvad.

Paranitrophenylhydrazin.

10 g. nitroanilint 21 g. 37%-os sósavval, csekély jéggel és 6 g. nátriumnitrítel, 10 g. vízben diazotálunk. A leszűrt oldatot, telített szódaoldattal közömbösítjük és 100 cm³-re hígítva, lassan és folytonos kavarással, 0 C°-ra lehűtött sulfitolatba öntjük, melyhez megelőzőleg még 10 g. szilárd káliumcarbonátot elegyítettünk. A folyadékban rögtön az



só kristálypépjé keletkezik. Ezt hideg vízzel kimossuk, majd átöntjük egy csészébe, melyben már 40 cm³ 37%-os sósav és 40 cm³ víz van s mintegy 5 perczig vízfürdön melegítjük. A lehüléskor kiváló káliumchloridot és sósavas nitrophenylhydrazint a folyadéktól elkülönítjük, azután tömény vizes oldatát hűtés közben, előbb telített nátriumkarbonát, majd nátriumacetátoldattal keverjük; az így kicsapódó hydrazinbázis tökéletesen tiszta. Az anyalúgból közömbösítéssel még választható el hydrazin.

2,4-dinitrophenylhydrazin.

6.5 g. hydrazinsulfátot 25 cm³ 20%-os káliumhydroxiddal forrásig hevítünk a cserebomlás bevégezéséig; lehülés után 50 cm³ alkohollal elegyítjük, majd az oldatot leszívjuk a kivált káliumsulfátról. A szüredéket 5 g. dinitrobenzol oldatával vízfürdön melegítjük. Melegítés közben lassanként megpirosodik, majd a dinitrophenylhydrazin kikristályosodik. Félórai hevítés után 3.2 g. a termék súlya. Körülbelül ugyanekkora mennyiséget kapunk ennek az első kristályosításnak anyalúgijából is, ha azt 4 g. dinitrobenzollal és 3.5 g. kristályos nátriumacetáttal, mint sósavat kötő anyaggal, valamivel tovább melegítjük.

Hydrazidek.*Benzhydrazid.*

Előállítása céljából benzamidot egyenlő molekulás tömegű hydrazinhydráttal és 3 rész vízzel addig főzünk, míg ammonia már nem fejlődik. Aztán lehűtjük, s a szilárd tömeget porcellánmozsárban gondosan összetörve, kevés alkohollal meg éterrel kimossuk, majd forró vízből kikristályosítjuk mikor is némi dibenzolhydrazin marad vissza. Ezüstfényű színtelen lemezeket kapunk, melyek 112.5°-on olvadnak.

o-, m- és p-nitrobenzhidrazid.

Ezeket a megfelelő nitrobenzoésavmethyleterekből állíthatjuk elő, ha az étereket a hydrazinhydrát kiszámított tömegénél valamivel többel keverjük össze és a keverékeket 2—3 órán át vízfürdön hevítjük. A kihü-

léskor kiváló kristálypépet agyagtányéron megszáritjuk és vízből kikristályosítjuk.

Az orthonitrobenzhydrazid olvadáspontja 123° , a metanitrobenzhydrazidé 152° , s a paranitrobenzhydrazidé 210° .

Szénsavhydrazidek.

Hydrochinonszénsavhydrazid.

Előállítására végett feloldunk 30 g. hydrochinont 250 g. pyridinben. Jól lehűtve, elegyítjük 25 g. phosgén toluolos oldatával, mire kocsonyaszerű vörös tömeg keletkezik. A leváló vörös csapadékot vízzel kimossuk, ilyképpen a hydrochinoncarbonát alakatlan, fehér porként jelenik meg. A jól kiszáritott és porított anyagból mintegy 10 súlyrészt szétosztunk abszolút alkoholban és erős hűtés közben 4 súlyrész hydrazinhydrátot tartalmazó alkoholos oldattal elegyítjük. A kezdetben élénk reakciót vízfürdőn fejezzük be, majd jégbe állítva kikristályosítjuk.

Pyrocatechinszénsavhydrazid.

Feloldunk 73·8 g. pyrocatechint és 53·3 g. nátriumhydroxidot 500 cm³ vízben és 320 cm³ 20%-os, toluolban oldott phosgénnal elegyítjük. Azonnal mintegy 47 g. pyrocatechincarbonát válik le, míg mintegy 25 cm³-t a toluololdat besűrítése által állíthatunk elő. Az így készült carbonátból 5 g.-ot feloldunk elégséges alkoholban és 1·9 g. hydrazinhydrátot elegyítünk hozzá. A fölmelegedett oldatot jól lehűtjük, a kiváló kristályokat leszűrjük és alkohollal kimossuk.

Rezorcinszénsavhydrazid.

Ezt éppen úgy állítjuk elő, mint a hydrochinonszénsavhydrazidot.

Phtalsavanhydrid.

100 súlyrész naphtalint összekeverünk 1500 rész füstölő kénsavval és 50 rész mercurisufáttal, a keveréket felmelegítjük, miközben a naphtalin feloldódik. Ezt az oldatot aztán desztilláló készülékben hevítjük tovább. 200° -on az oxidálás megkezdődik s 250° -on már teljes folyamatban van, a mennyiben a megbarnult naphtalinsulfonsavoldatból kéndioxid és széndioxid illan el. A hőmérsékletet 300° -ra, vagy még magasabbra fokozzuk és mindaddig fenntartjuk, míg a desztilláló edény tartalma sűrűn folyóssá, vagy teljesen szárazzá válik. A phtalsav, illetve anhydridje, s a sulfo-phtalsavnak, valamint a kénsavnak egy része az elillanó gázokkal szintén eltávozik s alkalmas edényben összegyűjthető. A párladékból a phtalsav hűtés közben majdnem tökéletesen elkülönül. A termék szublimálással tisztítható. Olvadáspontja 128°C .

Phenolok.

Benzophenol (carbolsav).

Az analitikai célokra alkalmas phenol fehér, kristályos tömeg; olvadáspontja 42°C , forráspontja 181°C . Fajsúlya az olvadáspont hőmérsékletén 1.084. Alkalifémhydroxidokban, éterben, chloroformban, glycerinben jól oldható. Vízen csak mintegy 5%-a oldódik; vizes oldata ferrichloriddal, sárgás, pelyhes csapadékot ad. A sósavval itatott fényforgácsot zöldeskékre festi; a Millon-féle kémszerrel barnás csapadékot keletkeztet, mely salétromsavban sötétvörös színnel oldódik.

Pyrocatechin.

Fehér rombos prizmákban kristályosodó, 104° -on olvadó kristályos tömeg. Bomlás nélkül szublimál, alkálifémhydroxidoldatokban könnyen oldódó. Vizes oldata ferrichloridtól smaragdzöldre színeződik és nátriumbicarbonátoldattól ibolya színre változik.

Rezorcin.

Szintelen és sajátos gyengén, jellegzetes édeskés, karcos ízű, 118°C -on olvadó kristályos tömeg. Vízen, alkálifémhydroxidokban, éterben, chloroformban és széndisulfidban oldódik; melegítéskor teljesen elillan.

Vizes oldata a lakmuspapiros színét ne változtassa meg; ólomacetáttal csapadékot ne adjon (pyrocatechinrel való szennyezés); ferrichloriddal sötét ibolyára színeződjék, mely szín melegítésre eltűnjék, a nélkül, hogy a chinon jellegzetes szagát érezhetnék.

Phenylisocyanát.

Előállítására kis retortában 15 g. phenylurethánból és kétszer akkora súlyú phosphorpentoxidból keveréket készítünk, melyet egy ideig ($\frac{1}{4}$ óráig) enyhén melegítünk majd óvatosan desztilláljuk; Bunsen-féle lámpa világító lángjával melegítjük és a desztillátumot több adagban, beosztott nyakú lombikban gyűjtjük össze. Egyszeres desztillálás már elegendő, hogy tiszta készítményhez jussunk. Forráspontja $162\text{--}163^{\circ}$.

Phenylisocyanátot következőképpen is állíthatunk elő: 13 rész száraz anilinchlorhydrátot 11 rész phosgénből és 40 rész benzolból készített oldattal, nyomás alatt, 120° -ra melegítünk. A fejlődő sósavat kiűzve, a maradékot ledesztilláljuk. Először a benzol desztillál át sok sósavval és fölösleges phosgennal, azután a hőmérő hirtelen felszáll, mire a phenylisocyanát 166° -on átdestillál. Mégegyszeri desztillálással teljesen tiszta készítményt kapunk.

Pyronyálkasavchlorid.

Pyronyálkasavból egy súlyrészt, 5 súlyrész thionylchloriddal, visszacssepegős hűtővel felszerelt lombikban, vízfürdőn, 1—2 órán át melegítünk. A thionylchlorid főrészt előbb vízfürdőn, majd szabad lángon ledesztilláljuk; a hőmérő 73° -ról hirtelen fölemelkedik és miután néhány cm^3 már átdestillált, 173° -on tiszta pyronyálkasavchlorid desztillál át. Tekintve, hogy a pyronyálkasavchlorid a szem nyálkahártyáját a benzoylchloridnál is erősebben támadja meg, nagyon ajánlatos a reakciót jól szellőzőtülke alatt végezni.

Semicarbazid.

Elegyítsünk 60 g. carbamidot és 32 g. hidrazinhydrátot és az eleggyel töltsünk meg bombacsöveket és helyezzük azokat kemenczébe, melynek hőfokát 20 órán át, 100°C körül tartjuk. Ezután a bombacsöveket óvatossággal megnyitva, tartalmukat mossuk vízzel porcelláncsészébe és a folyadékot vízfürdőn párologtassuk be. A savas, nyúlós maradékot helyezzük kénsav fölé exsiccátorba, hol fehér kristálytömeggé változik. A terméket abszolút alkoholból átkristályosítással tisztítjuk meg. Az így előállított termék olvadáspontja 96°C .

Eljárhatunk olyképpen is, hogy 130 g. hidrazinsulfátot 500 g. forró vízben feloldunk, majd vízfürdőn melegítés közben, kis adagokban, 69 g. száraz káliumcarbonáttal elegyítjük. A széndioxid elillanása után az oldatot lehűtjük és azután feloldunk benne 81 g. káliumcyanátot s hagyjuk 12—15 órán át állni. Ezután hozzáöntünk körülbelül 300 cm^3 alkoholt, mire az oldatban levő káliumsulfát úgyszólván teljesen lecsapódik; a leszűrt oldatot vízfürdőn lepárologtatjuk, a maradékot alkoholal kifőzzük, megszűrjük, lehűtjük, mire a semicarbazid teljesen kiválik.

Semicarbazid-chlorhydrát.

130 g. hidrazinsulfátot és 54 g. víztől mentes nátriumcarbonátot feloldván félliternyi 50 — 60° -os melegvízben, az oldatot 86 g. káliumcyanáttal és fél liter vízből készült oldattal elegyítjük. A másnapra kivált, pár grammnyi hidrazodicarbonamidot leszűrjük, a szüredéket 120 g. acetonnal elegyítjük s a következő napig állni hagyjuk, miközben gyakran felrázogatjuk. A lerakódott sötömeget leszűrjük, a szüredéket vízfürdőbe bepárologtatjuk, majd az összes só mennyiséget extrahálókészülékben alkohollal, miben az acetonsemicarbazon könnyen oldódik, teljesen kioldjuk. Az alkoholhoz pár cm^3 acetont is önthetünk. Ha az acetonsemicarbazon az extrakciós készülékben kikristályosodott, a folyadékot leszűrjük, kevés alkohollal és éterrel kimossuk. Az így előállított termék 186 — 187° -on olvad.

Az acetonsemicarbazont semicarbazid-chlorhydráttá mennyiségileg a következőképpen alakíthatjuk át: készítünk egy keveréket, melyben minden 11.5 g. acetonsemicarbazonra 10 g. töménysósav esik s azt lassan melegítjük a feloldódásig. Kihülés közben az oldat színtelen, finom tüket tartalmazó, sűrű péppé szilárdul; erről a folyadékot leszívjuk, kevés alkohollal és éterrel kimossuk. Olvadáspontja 173°C . A maradékot az anyalúgból lecsaphatjuk, ha két térfogat alkoholból és egy térfogat éterből álló elegyet öntünk hozzá.

Eljárhatunk olyképpen is, hogy 225 g. nyers nitrocarbamidot 1700 cm^3 tömény sósavval s némi jéggel elegyítjük, aztán a keveréket kis adagokként, élénk kavarással, jégből és főlös mennyiségű zinkporból álló péptömegre öntjük, miközben arra ügyelünk, hogy a hőmérséklet állandóan 0°C közelében maradjon. (A redukálást célszerű hűtőkeverékkel hidegen tartott, zománczos bádgedényben végezni.) Azután állani hagyjuk, megsűrítjük, a szüredéket konyhasóval telítjük és 200 g. ecetsavas nátriummal elegyítjük s végre 100 g. acetont öntünk hozzá, mire néhány órai állás után a kristályos acetonsemicarbazonchlorzink kiválik. A szűrőre gyűjtött csapadékot konyhasóoldattal, majd kevés vízzel kimosva, körülbelül 350 cm^3 tömény ammoniaoldattal eldörzsöljük; rövid idő múlva a zinket leszűrjük, míg a maradékot (acetonsemicarbazon), a fennebb közölt eljárás szerint semicarbazidsóvá alakítjuk.

Thiosemicarbazid.

50 g. kereskedelmi hydrazinsulfátot leöntünk 200 cm^3 meleg vízzel, felmelegítjük és 27 g. szilárd kalczinált káliumcarbonátot keverünk hozzá. A széndioxid elillanása után 40 g. káliumsulfocyanidot teszünk hozzá és pár perczig főzzük, majd $200\text{--}300\text{ cm}^3$ forró alkoholt öntünk belé, hogy a már javában kristályosodó káliumsulfát teljesen kicsapódjék, s végül a folyadékot leszívjuk. A szüredékből, melyben hydrazinsulfocyanid van, nyitott csészében melegítéssel az alkoholt eltávolítjuk, szabad lángon, folytonos keverés közben főzzük mindaddig, míg a szirupszerű tömegben buborékok már nem mutatkoznak. Ha a bomlás nagyon heves volna, hideg vízzel önthetjük fel. Kihüléskor a befőzött tömegből a thiosemicarbazid kristályosan kiválik. Kevés vizet öntve rá, ezt leszívjuk, majd a szüredéket megint sziruppá főzzük. Az eljárást ötször-hatszor megismételve, körülbelül 25 g. nyers thiosemicarbazidra tehetünk szert. A bázis, ha vízből egyszer kristályosítjuk is ki, már teljesen tiszta. Olvadáspontja 183° .

Táblázat

gáztérfogatokat normális, azaz 760 mm. nyomás alatt és 0 C°-on elfoglalt térfogatra redukálni.

Ha V valamely gáz leolvasott térfogatát, t a hőfokát és b az ural-
kodó nyomást jelenti (higany mm.) és $\alpha = 0.00367$, a gáz kiterjedési
együtthatója: akkor 0 C°-on és 760 mm. nyomás alatt elfoglalt térfogatot

$$V_0 = \frac{V}{1 + 0.00367 \cdot t} \cdot \frac{b}{760}$$

egyenlet szerint számítjuk ki. Segítségül álljanak a következő táblázatok.

Az $1 + 0.00367 \cdot t$ értékeire:

t	$1 + \alpha t$	$\log \frac{1}{1 + \alpha t}$	t	$1 + \alpha t$	$\log \frac{1}{1 + \alpha t}$	t	$1 + \alpha t$	$\log \frac{1}{1 + \alpha t}$
		—10			—10			—10
—2.0	0.99266	10.00320	+1.7	1.00624	9.99730	+5.4	1.01982	9.99148
1.9	99303	00304	1.8	00661	99714	5.5	02019	99132
1.8	99339	00288	1.9	00697	99698	5.6	02055	99117
1.7	99376	00272	2.0	00734	99682	5.7	02092	99101
1.6	99413	00256	2.1	00771	99666	5.8	02129	99085
1.5	99449	00240	2.2	00807	99651	5.9	02165	99070
1.4	99486	00224	2.3	00844	99635	6.0	02202	99054
1.3	99523	00208	2.4	00881	99619	6.1	02239	99038
1.2	99560	00192	2.5	00918	99603	6.2	02275	99023
1.1	99596	00176	2.6	00954	99588	6.3	02312	99007
1.0	99633	00160	2.7	00991	99572	6.4	02349	98992
0.9	99670	00144	2.8	01028	99556	6.5	02386	98976
0.8	99706	00128	2.9	01064	99540	6.6	02422	98961
0.7	99743	00112	3.0	01101	99524	6.7	02459	98945
0.6	99780	00096	3.1	01138	99509	6.8	02496	98929
0.5	99816	00080	3.2	01174	99493	6.9	02532	98914
0.4	99853	00064	3.3	01211	99477	7.0	02569	98899
0.3	99890	00048	3.4	01248	99461	7.1	02606	98883
0.2	99927	00032	3.5	01285	99445	7.2	02642	98867
0.1	99963	00016	3.6	01321	99430	7.3	02679	98852
0.0	1.00000	10.00000	3.7	01358	99414	7.4	02716	98836
+0.1	00037	9.99984	3.8	01395	99398	7.5	02753	98821
0.2	00073	99968	3.9	01431	99383	7.6	02789	98805
0.3	00110	99952	4.0	01468	99367	7.7	02826	98790
0.4	00147	99936	4.1	01505	99351	7.8	02863	98774
0.5	00184	99920	4.2	01541	99336	7.9	02899	98759
0.6	00220	99905	4.3	01578	99320	8.0	02936	98743
0.7	00257	99889	4.4	01615	99304	8.1	02973	98728
0.8	00294	99873	4.5	01652	99288	8.2	03009	98712
0.9	00330	99857	4.6	01688	99273	8.3	03046	98697
1.0	00367	99841	4.7	01725	99257	8.4	03083	98681
1.1	00404	99825	4.8	01762	99241	8.5	03120	98666
1.2	00440	99809	4.9	01798	99226	8.6	03156	98651
1.3	00477	99793	5.0	01835	99210	8.7	03193	98635
1.4	00514	99777	5.1	01872	99195	8.8	03230	98619
1.5	00551	99761	5.2	01908	99179	8.9	03266	98604
1.6	00587	99746	5.3	01945	99163	9.0	03303	98589

t	$1 + \alpha t$	$\log \frac{1}{1 + \alpha t}$	t	$1 + \alpha t$	$\log \frac{1}{1 + \alpha t}$	t	$1 + \alpha t$	$\log \frac{1}{1 + \alpha t}$
		—10			—10			—10
+ 9.1	1.03340	9.98573	+ 14.8	1.05432	9.97703	+ 20.5	1.07524	9.96850
9.2	03376	98558	14.9	05468	97688	20.6	07560	96835
9.3	03413	98542	15.0	05505	97673	20.7	07597	96820
9.4	03450	98527	15.1	05542	97657	20.8	07634	96805
9.5	03487	98511	15.2	05578	97642	20.9	07670	96791
9.6	03523	98496	15.3	05615	97627	21.0	07707	96776
9.7	03560	98481	15.4	05652	97612	21.1	07744	96761
9.8	03597	98465	15.5	05689	97597	21.2	07780	96746
9.9	03633	98450	15.6	05725	97582	21.3	07817	96731
10.0	03670	98435	15.7	05762	97567	21.4	07854	96716
10.1	03707	98420	15.8	05799	97552	21.5	07891	96702
10.2	03743	98404	15.9	05835	97537	21.6	07927	96687
10.3	03780	98389	16.0	05872	97522	21.7	07964	96672
10.4	03817	98373	16.1	05909	97507	21.8	08001	96657
10.5	03854	98358	16.2	05945	97492	21.9	08037	96643
10.6	03890	98343	16.3	05982	97477	22.0	08074	96628
10.7	03927	98327	16.4	06019	97462	22.1	08111	96613
10.8	03964	98312	16.5	06056	97447	22.2	08147	96598
10.9	04000	98297	16.6	06092	97432	22.3	08184	96584
11.0	04037	98281	16.7	06129	97417	22.4	08221	96569
11.1	04074	98266	16.8	06166	97402	22.5	08258	96554
11.2	04110	98251	16.9	06202	97387	22.6	08294	96539
11.3	04147	98235	17.0	06289	97372	22.7	08331	96525
11.4	04184	98220	17.1	06276	97357	22.8	08368	96510
11.5	04221	98204	17.2	06312	97342	22.9	08404	96495
11.6	04257	98189	17.3	06349	97327	23.0	08441	96481
11.7	04294	98174	17.4	06386	97312	23.1	08478	96466
11.8	04331	98159	17.5	06423	97297	23.2	08514	96451
11.9	04367	98144	17.6	06469	97282	23.3	08551	96437
12.0	04404	98128	17.7	06496	97267	23.4	08588	96422
12.1	04441	98113	17.8	06533	97252	23.5	08625	96407
12.2	04477	98098	17.9	06569	97237	23.6	08661	96393
12.3	04514	98083	18.0	06606	97222	23.7	08698	96378
12.4	04551	98067	18.1	06643	97207	23.8	08735	96363
12.5	04588	98052	18.2	06679	97192	23.9	08771	96349
12.6	04624	98037	18.3	06716	97177	24.0	08808	96334
12.7	04661	98022	18.4	06753	97162	24.1	08845	96319
12.8	04698	98006	18.5	06790	97147	24.2	08881	96305
12.9	04734	97991	18.6	06826	97132	24.3	08918	96290
13.0	04771	97976	18.7	06863	97117	24.4	08955	96275
13.1	04808	97961	18.8	06900	97102	24.5	08992	96261
13.2	04844	97945	18.9	06936	97088	24.6	09028	96246
13.3	04881	97930	19.0	06973	97073	24.7	09065	96231
13.4	04918	97915	19.1	07010	97058	24.8	09102	96217
13.5	04955	97900	19.2	07046	97043	24.9	09138	96202
13.6	04991	97885	19.3	07083	97028	25.0	09175	96188
13.7	05028	97869	19.4	07120	97013	25.1	09212	96173
13.8	05065	97854	19.5	07157	96998	25.2	09248	96159
13.9	05101	97789	19.6	07193	96983	25.3	09285	96144
14.0	05138	97824	19.7	07230	96968	25.4	09322	96129
14.1	05175	97809	19.8	07267	96954	25.5	09359	96115
14.2	05211	97794	19.9	07303	96939	25.6	09395	96100
14.3	05248	97779	20.0	07340	96924	25.7	09432	96086
14.4	05285	97763	20.1	07377	96909	25.8	09469	96071
14.5	05322	97748	20.2	07413	96894	25.9	09505	96057
14.6	05358	97733	20.3	07450	96879	26.0	09542	96042
14.7	05395	97718	20.4	07487	96864	26.1	09579	96027

t	$1 + \alpha t$	$\log \frac{1}{1 + \alpha t}$	t	$1 + \alpha t$	$\log \frac{1}{1 + \alpha t}$	t	$1 + \alpha t$	$\log \frac{1}{1 + \alpha t}$
		—10			—10			—10
+26.2	1.09615	9.96013	+29.2	1.10716	9.95579	+32.2	1.11817	9.95149
26.3	09652	95998	29.3	1.0753	95565	32.3	11854	95135
26.4	09689	95984	29.4	10790	95550	32.4	11891	95120
26.5	09726	95969	29.5	10827	95535	32.5	11928	95106
26.6	09762	95955	29.6	10863	95521	32.6	11964	95092
26.7	09799	95940	29.7	10900	95507	32.7	12001	95078
26.8	09836	95925	29.8	10937	95492	32.8	12038	95064
26.9	09872	95901	29.9	10973	95478	32.9	12074	95049
27.0	09909	95897	30.0	11010	95464	33.0	12111	95035
27.1	09949	95882	30.1	11047	95459	33.1	12148	95021
27.2	09982	95868	30.2	11083	95435	33.2	12184	95007
27.3	10019	95853	30.3	11120	95421	33.3	12221	94993
27.4	10056	95839	30.4	11157	95406	33.4	12258	94978
27.5	10093	95824	30.5	11194	95392	33.5	12295	94964
27.6	10129	95810	30.6	11230	95378	33.6	12331	94950
27.7	10166	95795	30.7	11267	95363	33.7	12368	94936
27.8	10203	95781	30.8	11304	95349	33.8	12405	94922
27.9	10239	95767	30.9	11340	95335	33.9	12441	94907
28.0	10276	95752	31.0	11377	95320	34.0	12478	94893
28.1	10313	95737	31.1	11414	95306	35.0	12845	94752
28.2	10349	95723	31.2	11450	95292	36.0	13212	94611
28.3	10386	95709	31.3	11487	95278	37.0	13579	94470
28.4	10423	95694	31.4	11524	95263	38.0	13946	94330
28.5	10460	95679	31.5	11561	95249	39.0	14313	94190
28.6	10496	95665	31.6	11597	95235	40.0	14680	94051
28.7	10533	95651	31.7	11634	95220	41.0	15047	93912
28.8	10570	95636	31.8	11671	95206	42.0	15414	93774
28.9	10606	95622	31.9	11707	95192	43.0	15781	93636
29.0	10643	95608	32.0	11744	95178	44.0	16148	93499
29.1	10680	95593	32.1	11781	95163	45.0	16515	93362

A $\frac{b}{760}$ értékeire:

b	$\frac{b}{760}$	$\log. \frac{b}{760}$	b	$\frac{b}{760}$	$\log. \frac{b}{760}$	b	$\frac{b}{760}$	$\log. \frac{b}{760}$
mm		—10	mm		—10	mm		—10
1	0.00132	7.11919	85	0.11184	9.04861	170	0.22368	9.34964
5	00658	81816	90	11842	07343	175	23026	36222
10	01316	8.11919	95	12500	09691	180	23684	37446
15	01974	295 8	100	13158	11919	185	24342	38636
20	02632	42022	105	13816	14038	190	25000	39794
25	03289	51713	110	14474	16058	195	25658	40922
30	03947	59931	115	15132	17988	200	26316	42022
35	04605	66325	120	15789	19837	205	26974	43094
40	05263	72125	125	16447	21611	210	27632	44141
45	05921	77240	130	17105	23313	215	28289	45162
50	06579	81816	135	17763	24952	220	28947	46161
55	07237	85955	140	18421	26531	225	29605	47137
60	07895	89734	145	19079	28055	230	30263	48091
65	08553	93210	150	19737	29528	235	30921	49025
70	09211	96428	155	20395	30952	240	31579	49940
75	09868	99425	160	21053	32331	245	32237	50835
80	10526	9.02228	165	21711	33667	250	32895	51713

b	$\frac{b}{760}$	log. $\frac{b}{760}$	b	$\frac{b}{760}$	log. $\frac{b}{760}$	b	$\frac{b}{760}$	log. $\frac{b}{760}$
mm		—10	mm		—10	mm		—10
255	0.33553	9.52573	540	0.71053	9.85185	725	0.95393	9.97951
260	34211	53416	545	71711	85558	726	95526	98012
265	34868	54243	550	72368	85955	727	95658	98072
270	35526	55055	555	73026	86348	728	95789	98132
275	36184	55852	560	73684	86737	729	95921	98191
280	36842	56634	565	74342	87123	730	96053	98252
285	37500	57403	570	75000	87506	731	96184	98310
290	38158	58158	575	75658	87885	732	96316	98370
295	38816	58901	580	76316	88261	733	96447	98429
300	39474	59631	585	76974	88634	734	96579	98488
305	40132	60349	590	77632	89004	735	96710	98547
310	40789	61055	595	78289	89370	736	96842	98606
315	41447	61750	600	78947	89734	737	96974	98665
320	42105	62434	605	79605	90094	738	97105	98724
325	42763	63107	610	80263	90458	739	97237	98783
330	43421	63770	615	80921	90822	740	97368	98842
335	44079	64423	620	81579	91185	741	97500	98900
340	44737	65076	625	82237	91547	742	97632	98959
345	45395	65729	630	82895	91909	743	97763	99018
350	46053	66382	635	83553	92271	744	97895	99076
355	46711	67035	640	84211	92633	745	98026	99134
360	47368	67688	645	84868	92995	746	98158	99193
365	48026	68341	650	85526	93357	747	98289	99251
370	48684	68994	655	86184	93719	748	98421	99309
375	49342	69647	660	86842	94081	749	98553	99367
380	50000	70300	665	87500	94443	750	98684	99425
385	50658	70953	670	88158	94805	751	98816	99483
390	51316	71606	675	88816	95167	752	98947	99540
395	51974	72259	680	89474	95529	753	99079	99598
400	52632	72912	685	90132	95891	754	99211	99656
405	53289	73565	690	90789	96253	755	99342	99713
410	53947	74218	695	91447	96615	756	99474	99771
415	54605	74871	700	92105	96977	757	99605	99828
420	55263	75524	705	92763	97339	758	99737	99886
425	55921	76177	710	93421	97701	759	99868	99942
430	56579	76830	715	94079	98063	760	1.00000	0.00000
435	57237	77483	720	94737	98425	761	00132	00057
440	57895	78136	725	95395	98787	762	00263	00114
445	58553	78789	730	96053	99149	763	00395	00171
450	59211	79442	735	96711	99511	764	00526	00228
455	59868	80095	740	97368	99873	765	00658	00285
460	60526	80748	745	98026	1.00235	766	00789	00342
465	61184	81401	750	98684	1.00597	767	00921	00398
470	61842	82054	755	99342	1.00959	768	01053	00455
475	62500	82707	760	1.00000	1.01321	769	01184	00511
480	63158	83360	765	1.00658	1.01683	770	01316	00568
485	63816	84013	770	1.01316	1.02045	771	01447	00624
490	64474	84666	775	1.01974	1.02407	772	01579	00681
495	65132	85319	780	1.02632	1.02769	773	01710	00737
500	65789	85972	785	1.03289	1.03131	774	01842	00793
505	66447	86625	790	1.03947	1.03493	775	01974	00849
510	67105	87278	795	1.04605	1.03855	776	02105	00905
515	67763	87931	800	1.05263	1.04217	777	02237	00961
520	68421	88584	805	1.05921	1.04579	778	02368	01017
525	69079	89237	810	1.06579	1.04941	779	02500	01072
530	69737	89890	815	1.07237	1.05303	780	02632	01128
535	70395	90543	820	1.07895	1.05665	781	02763	01184

b	$\frac{b}{760}$	$\log. \frac{b}{760}$	b	$\frac{b}{760}$	$\log. \frac{b}{760}$	b	$\frac{b}{760}$	$\log. \frac{b}{760}$
mm		—10	mm		—10	mm		—10
782	1·02895	0·01239	791	1·04079	0·01736	800	1·05263	0·02228
783	03026	01295	792	04211	01791	805	05921	02498
784	03158	01350	793	04342	01846	810	06579	02767
785	03289	01406	794	04474	01901	815	07237	03034
786	03421	01461	795	04605	01955	820	07895	03300
787	03553	01516	796	04737	02010	825	08553	03564
788	03684	01571	797	04868	02064	830	09211	03826
789	03816	01626	798	05000	02119	835	09868	04087
790	03947	01681	799	05132	02173	840	10526	04347

Irodalom.

- Abderhalden: Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden. (1912.)
Clarke: A handbook of organic analysis qualitative and quantitative.
(1911.)
Dennstedt: Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse (1906.)
H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.
(1911.)
V. Meyer und P. Jakobsen: Lehrbuch der organischen Chemie. (1910.)
Mulliken: A method for the identification of pure organic compounds.
(1911.)
Vaubel: Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen
Bestimmung organischer Verbindungen. (1902).
Weston: Manuel pratique d'analyse organique. (1911.)
Weyl: Die Methoden der organischen Chemie. (1911.)
-

Betűrendes tárgymutató.

- Acetylchlorid** 70, 117, 123, 130, 141, 159, 163, 273
Acetylén 143
Adamkiewicz reakciója 167
Agostini-féle kémszer 104
Aldehyd 87, 92, 134, 135, 136, 142, 144, 149
Aldehydek mennyiségi meghatározása
 — phenylhydrazinnal gazometrikus úton 208
 — phenylhydrazinnal jodometrikus úton 213
 — minőségi reakciói
 — amidoguanidinnal 90
 — ammoniás ezüstoldattal 93
 — diazobenzolsulfósavval 96
 — Fehling-féle oldattal 93
 — hydrochinonszénsav-hydraziddal 96
 — hydroxilaminnal 96
 — kénssavas rosanilinnal 96
 — metaphenylendiaminnal 92
 — nátriumhydrosulfittal 88
 — nitropussidnátriummal 91
 — oxidáló anyagokkal 92
 — phenilhydrazinnal 88
 — phenilhydrazin helyettesített termékeivel 89
 — Piloty kémszerével 93
 — pyrocatechinszénsavhydraziddal 95
 — pyrollal 96
 — pyroszőlőssavval + β -naphtylaminnal 95
 — rezorcinszénsavhydraziddal 95
 — semicarbaziddal 89
 — zinkmethyllel 94
Alkaloidák kémszerei 165
Alkohol (sósavas) 82, 107, 120
Alkoholok mennyiségi meghatározása
 — acetylezés módszerével 203
 — alkylmagnezium-vegyületekkel 201
 — Zerewitinoff módszerével 201
 — minőségi reakciói
 — acetylchloriddal 70
 — alkylhaloidokkal 74
 — alkylmagneziumhaloidokkal 75
 — benzoylchloriddal 72
 — Bittó-féle kémszerrel 75
Alkoholok minőségi reakciói
 — chlorkarbamiddal 73
 — eczetsavanhydriddel 70
 — hydrogénhaloidokkal 75
 — nátriummal 74
 — phenylisocyanáttal 73
 — phosphorhaloidokkal 75
 — phtalsavanhydriddel 72
 — rendűségének megállapítása
 — bariumoxiddal 78
 — Biltz reakciójával 80
 — brommal 79
 — Deniges kémszerével 78
 — Meier V. kémszerével 77
 — Nessler-féle kémszerrel 77
 — oxidáló anyagokkal 76
 — összetett éterre változás gyorsaságával 79
 — phtalsavanhydriddel 78
 — salétromsavval 78
Amin 119, 121, 124, 143, 172
Aminoguanidin 90, 269
Aminok (elsőrendű aliphás) mennyiségi meghatározása
 — magnézium methyljodiddal 235
 — nehezen oldódó sókként 232
 — nitrosylchloriddal 234
 — salétromossavval 232
 — Stanek módszerével 234
 — titrálással 231
 — (elsőrendű aromás) mennyiségi meghatározása 236
 — methylmagnéziumjodiddal 238
 — nehezen oldódó sókként 236
 — diazotálással
 — titrálással 236
 — (elsőrendű) minőségi reakciói
 — acetylchloriddal 130
 — benzolsulfochloriddal 130
 — benzoylchloriddal 130
 — chloroformmal és kálilúggal 129
 — diazomethánnal 131
 — dimethylsulfáttal 131
 — eczetsavanhydriddel 130
 — formaldehyddel 131
 — káliumferrocyanáttal 128
 — káliumrhodanáttal 128

Aminok (elsőrendű) minőségi reakciói

- kénsavval 125
- meta phosphorsavval 129
- nitroprussidnátriummal s pyroszörlő-savval 132
- nitrosylchloriddal 133
- oxálsavval 128
- phenylisocyanáttal 131
- phosphormolybdensavval 128
- phosphorwolfrámsavval 128
- pikrinsavval 128
- salétromossavval 131
- sósavval 128
- széndiszulfiddal 129
- thionylchloriddal 132
- (elsőrendű aromás) minőségi reakciói
- nitroprussidnátriummal s pyroszörlő-savval 132
- nitrosylchloriddal 132
- salétromossavval 131
- thionylchloriddal 132
- (aromás elsőrendű metadi-) minőségi reakciói
- aldehidekkel 135
- ammoniumrhodanáttal 135
- carbonsavakkal 135
- diazobenzollal 136
- salétromossavval 135
- (elsőrendű, aromás orthodi-) minőségi reakciói
- aldehidekkel 134
- carbonsavakkal 133
- o-chinonokkal 134
- krokonsavas káliummal 135
- rhodanammonnal s ólomnitráttal 135
- salétromossavval 134
- (aromás elsőrendű paradi-) minőségi reakciói
- aldehidekkel 136
- ammoniumrhodanáttal 136
- anilinnel és barnakővel 136
- anilinnel és ferrichloriddal 136
- barnakővel kénsavas oldatban 137
- hidrogénszulfiddal és ferrichloriddal 136
- hypochloritokkal s phenollal 136
- salétromossavval 136
- szerves savakkal 136
- (harmadrendű) mennyiségi meghatározása
- nehezen oldódó sókként 240
- titrálassal 240
- (harmadrendű) minőségi reakciói
- chloroform + kálilúggal 139
- ferrocyanhydrogénsavval 139
- metaphosphorsavval 139
- salétromossavval 140
- savanhydridekkel 140
- széndiszulfiddal 139
- thionylchloriddal 140
- xylyléndibromiddal 140

Aminok (másodrendű) mennyiségi meghatározása

- acetylézéssel 239
- magnéziummethyljodiddal 239
- nehezen oldódó sókként 239
- salétromossavval 239
- térfogatos elemzéssel 238
- (másodrendű) minőségi reakciói
- arylsulfosavchloridokkal 137
- benzoylchloriddal 137
- carbonsavanhydridekkel 137
- metaphosphorsavval 137
- nitrosylchloriddal 138
- salétromossavval 138
- széndiszulfiddal és mercurichloriddal 137
- thionylchloriddal 139
- xylyléndibromiddal 138
- (negyedrendű) mennyiségi meghatározása
- nehezen oldódó sókként 240
- titrálassal 240
- (negyedrendű) minőségi reakciói
- alylhaloidokkal 141
- chloroformmal és kálilúggal 141
- hevítéssel 141
- jódal 141
- salétromossavval 141
- savchloridokkal 141
- savakkal 141
- széndiszulfiddal 141
- thionylchloriddal 141
- xylyléndibromiddal 141

Aminosavak mennyileges meghatározása

- Donald van Slyke-féle módszerrel 257
- formaltitrálással 260
- minőségi reakciói
- ferrichloriddal 162
- mercurónitráttal 163
- phenylisocyanáttal 163
- rézsulfáttal 163
- salétromossavval 163
- savchloridokkal 163

Ammonia 119, 121, 124, 172

Amylalkohol 267

Anilin 136, 142, 159

Antimon mennyiségi meghatározása 65,

Antimonsók reakciói phenolokkal 84, 86

Arzén mennyiségi meghatározása 65

Arzén minőségi kimutatása 5,

Asboth módszere a kén mennyiségi meghatározására 47

Aurichlorid 170

Azovegyületek mennyiségi meghatározása

- Knecht és Hibert módszerével 247
- Limpricht módszerével 246
- stannochloriddal 246
- titántrichloriddal 247
- minőségi reakciói
- salétromsavval 147
- nátriumamalgammal 147
- hidrogénszulfiddal 146

- Azovegyületek minőségi reakciói nátrium-hidroszulfittal 146
 — stannochloriddal és sósavval 146
 Azotometer Schiff-Gattermann-féle 28
 — Wagner-Knop-féle 211
Báriumhidroxid 127
 Báriumoxid 78
 Barnakő 136, 137
 Bayer és Villiger módszere 231
 Benzhydrazid 276
 Benzol 270
 Benzolsulfoclorid 123, 130, 137, 270
 Benzophenol 278
 Benzoylchlorid 72, 82, 85, 102, 130, 137, 148, 151, 161, 270
 Benzoylphenylhydrazin 101
 Benzylphenylhydrazin 274
 Biltz kémszere 80
 Bittó reakciója 75
 Biuret-próba 166
 Bőr mennyiségi meghatározása 55
 Brom 79, 110, 143, 156, 169, 171, 174, 179
 — benzoylchlorid (ortho-) 271
 — benzoylchlorid (para-) 271
 — phenylhydrazin (para-) 274
 Brügelmann módszere a kén mennyiségi meghatározására 52
 Brügelmann módszere a foszfor mennyiségi meghatározására 54
Calciumchlorid 10
 Carasco-Taylor módszere szén és hidrogén mennyiségi meghatározásához 24
 Carbamidchlorid 271
 Carbonátos módszer 215
 Carbonsavak mennyileges meghatározása
 — carbonátos módszerrel 215
 — éterifikálás útján 220
 — hidrogénszulfidos módszerrel 216
 — jodoxigénés módszerrel 218
 — nehezen oldódó sókként
 — térfogatossá elemzés útján 214
 — minőségi reakciói
 — alkohollal (sósavas) 107
 — diazómethánnal 107
 — dimethylsulfáttal 107
 — nátriumcarbonátoldattal 107
 — nátriumhidroxiddal 106
 — phosphorpentachloriddal 108
 — thionylchloriddal 108
 — rendiségének megállapítása
 — brommal 110
 — összetett éterré való átalakítás gyorsaságával 109
 Carius módszere a halogének mennyiségi meghatározására 44
 Carius módszere a kén mennyiségi meghatározására 51
 Chinonok (1,4) minőségi reakciói 100
 — benzoylphenylhydrazinnal 101
 — hydroxylaminchlorhydráttal 100
 — phenylhydrazinnal 101
 — redukáló anyagokkal 101
 Chlorál 111
 Chlorcarbamid 73
 Chloroform 12, 139, 141, 271
 Csónak az elemi analízishez 7
 Cupriacetát 170
 Czukorfélék minőségi reakciói
 — Agostini-féle kémszerrel 104
 — benzoylchloriddal 102
 — eczetsavanhydriddal 101
 — Fehling-féle oldattal 103
 — gomba-félékkel 105
 — Heinrich-féle kémszerrel 104
 — Masche és Gavalowsky kémszerével 104
 — Nyländer kémszerével 104
 — phenolokkal 104
 — phenylhydrazinnal 102
 — phenylhydrazin helyettesítési termékeivel 102
 — Schmidt és Rübner kémszerével 104
 — Tollens-féle kémszerrel 104
Deniges kémszere 78
 Demstedt-féle egyszerűsített eljárás a szén és hidrogén mennyiségi meghatározásához 18
 — készülék elemi analízishez 19
 — készüléke a nitrogén mennyiségi meghatározásához 34
 — módszere nitrogén mennyiségi meghatározására 34
 Desztilláló (ammoniak) a Kjeldahl-féle nitrogén meghatározáshoz 38
 Diazobenzol 136
 Diazobenzolsulfosav
 Diazomethán 107, 131, 160, 272
 Diazovegyületek (aliphás-) mennyiségi meghatározása
 — titrálás útján joddal 243
 — elszappanosítással 244
 — (aliphás-) minőségi reakciói
 — acetylénnel 143
 — aldehidekkel 142
 — anilinnel 142
 — carbonsavakkal 142
 — hydrogencyaniddal 142
 — káliumjodiddal 141
 — nátriummalgammal 142
 — phenolokkal 142
 — savakkal 141
 — vízzel 141
 — (aromás) mennyiségi meghatározása
 — elszappanosítással 244
 — (aromás) minőségi reakciói
 — káliumcuprocyanáttal 146
 — methylalkohollal 145
 — nehéz fémek sóival 144
 — phenolokkal 145
 — redukáló anyagokkal 145
 — sósavoldattal 145
 — vízzel 145
 Diazo-sírsav-éterek minőségi reakciói
 — aldehidekkel 144
 — alkoholokkal 143
 — aromás aminokkal 143
 — halogénekkel 143

- Diazoszírsavéterek minőségi reakciói
 halogén hidrogénsavakkal 143
 — redukáló anyagokkal 144
 — vízzel 143
 Dimethylanilin 113, 114, 115
 Dimethylsulfát 107, 131
 Dinitrophenylhydrazin (2,-4) 276
 Diphenylamin 159
 Diphenylcarbamidchlorid 272
 Donald van Slyke-féle módszer 257
 Dumas készüléke a nitrogén mennyiségi meghatározásához 28
 — módszere nitrogén mennyiségi meghatározására 27
Ecetsav 272
 Ecetsavanhydrid 70, 82, 101, 117, 130, 137, 140, 148, 161, 273
 Elemek atomsúlya és logaritmusa 68
 Erjesztő-gomba 105
 Éterek (egyszerű) minőségi reakciója
 — haloidsavakkal 123
 — kénsavval 123
 — fémes nátriummal 123
 — phosphorpentoxidokkal 123
 — phosphorhaloidokkal 123
 — bázisokkal 123
 — arylsulfonsavhaloidokkal 123
 — carbonsavhaloidokkal 123
 — isocyanátokkal 123
 — hydroxilaminnal 123
 — carbonsavanhydridekkel 123
 — thionylchloriddal 123
 — zinkalkyllel 123
 — (összetett) mennyiségi meghatározása
 — Wentzel módszerével 224
 — elszappanosítással 224
 — (összetett) minőségi reakciói
 — ammoniával 121
 — hydrazinhydráttal 121
 — hydroxilaminnal 122
 — lúgokkal 122
 — nátriummal 122
 — phosphorhaloidokkal 122
 — savakkal 122
 — vízzel 122
 Ethylalkohol 268
 Ezüstcyanid 168, 169
 Ezüstnitrát 179
 Ezüstoldat (ammonias) 93, 151
 Égető cső elemi analízishez 6
 Égető kemencze elektromos fűtéssel 8
 Égető kemencze gázfűtéssel 8
Feez, Schraube, Burghard módszere a halogének mennyiségi meghatározására 43
 Fémes alkotórészek minőségi kimutatása 5
 Fémes (nem illanó) alkotórészek mennyiségi meghatározása
 — hamvasztás útján 57
 — feltárás útján 61
 Fémes (illanó) alkotó részek mennyiségi meghatározása 65
 Fehérjék minőségi reakciói
 — Adamkiewicz kémszerével 167
 — alkaloidok kémszereivel 165
 — ásványi savakkal 165
 — biuret-próba 166
 — koagulációs-próba 164
 — Liebermann kémszerével 167
 — Millon kémszerével 167
 — Molisch kémszerével 167
 — nehéz fémek sóival 165
 — xanthoproteinreakció 168
 Fehling-oldat 93, 149, 151
 Fenyőforgács (sósavas) 87, 100
 Ferrichlorid 82, 112, 136, 158, 162
 Ferrocyánhidrogénsav 139
 Ferrosulfát 159
 Finkener-féle torony hamvasztáshoz 59
 Formaldehyd 131
 Formaltitrálás 260
 Frerix módszere a selen mennyiségi meghatározására 55
 Furfurol 105
Gattermann reakciója 73
 Gázmosó palaczkok az elemi analízishez 7
Halogének mennyiségi meghatározása
 — Carius módszerével 44
 — Feez, Schraube és Burghard módszerével 43
 — Kopp és Klobukowsky módszerével 44
 — Liebig módszerével 42
 — Piria és Schiff módszerével 43
 — Zulkovsky-Lepéz módszerével 45
 — minőségi kimutatása 5
 Hamvasztó csésze 58
 Hamvasztó kemencze elektromos fűtésre 61
 Hamvasztó kemencze gázfűtésre 60
 Heinrich-féle kémszer 104
 Helyesbítés 297
 Hereus-féle égetőkemencze 8
 Hesse-féle módszer 205
 Higanchlorid 179
 Higany mennyiségi meghatározása 66
 — szelep (Pregl-féle) 39
 Hydrazinhydrát 119, 121, 122, 124
 Hydrazinok mennyiségi meghatározása
 — térfogatos elemzés útján arzénsavval 242
 — térfogatos elemzés útján jóddal 240
 — térfogatos elemzés útján sósavval 240
 — minőségi reakciói
 — aldehidekkel 149
 — ásványi savakkal 147
 — benzoylchloriddal 148
 — ecetsavanhydriddal 148
 — Fehling-féle oldattal 149
 — ketonokkal 149
 — mercurioxyddal 149
 — összetett éterekkel 149
 — salétromossal 150

Hydrazovegyületek (aromás-) minőségi reakciói

- diphenylén áthelyezkedés 152
- phenylisocyanáttal 151
- savakkal (ásványi) 151
- savchloridokkal 151
- semidin (ortho) áthelyezkedés 152
- semidin (para) áthelyezkedés 152
- (aliphás- aromás-) minőségi reakciói
- Fehling-féle oldattal 151
- ezüstoldattal 151
- mercurioxiddal 151
- phenylisocyanáttal 151
- salétomsavval 151
- savchloridokkal 151
- zinkporral és eczetsavval 151

Hydrochinonszénsav hidrazid 96, 277

Hydrogécyanid 142

Hydrogén és szén mennyiségi meghatározása

- Carasco-Taylor szerint 24
- Dennstedt " 18
- Liebig " 6
- Messinger " 26
- mennyiségi meghatározása
- fémek alkotórészek jelenlétében 18

Hydrogén minőségi kimutatása 4

Hydrogénjodid 75, 123, 125

Hydrogénszulfid 136, 146, 159

Hydrogénszulfidos módszer 216

Hydroxilamin 86, 97, 99, 100, 114, 119, 121, 122, 123, 159, 168

Indigó 126, 127

Indophenol 84

Irodalom 286

Isonitrilek mennyiségi meghatározása 248

- alkálifémhypobromittal 248
- (karbylaminok) minőségi reakciói
- alkoholokkal 169
- alkyljodiddal 169
- ásványi savakkal 169
- brommal 169
- ezüstcyaniddal 169
- higanyoxyddal 169
- phenolokkal 169
- sósavval 169
- vízzel 169

Isonitrozovegyületek mennyiségi meghatározása 254

- minőségi reakciói
- benzoylchloriddal 161
- eczetsavanhydriddel 161
- kálilúggal 160
- kénsavval 161
- phenollal 161
- phenylhydrazinnal 161
- phenylisocyanáttal 161
- phosphorpentachloriddal 161
- redukáló anyagokkal 160
- savakkal 160

Jód 87, 141, 170, 174

— -oxigenes módszer 218

Kálilúg 81, 98, 122, 123, 124, 126, 127, 128, 139, 141, 156, 160, 170, 171, 172, 173

Káliumcuprocyanát 146

- jodid 126, 127, 141, 159
- karbonát 86
- permanganát 174
- rhodanát 128

Kénmennyiségi meghatározása

- Asboth módszerével 47
- Brügelman módszerével 52
- Carius módszerével 51
- Kolbe módszerével 48
- Konek módszerével 50
- Liebig és Du Menil módszerével 49
- Messinger módszerével 51
- Russel módszerével 48

Kénminőségi kimutatása 5

Kénsav 111, 123, 125, 127, 159, 161, 168, 169, 171

Kénsavanhydrid 171

Ketonok mennyiségi meghatározása

- phenylhydrazinnal gazometriás úton 208
- phenylhydrazinnal jódmetriás úton 213
- minőségi reakciói
- amidoguanidinnal 90
- hydroxylammal 90
- nátriumhydrosulfittal 88
- nitroprussidnátriummal 91
- phenylhydrazinnal 88
- phenylhydrazin helyettesítési termékeivel 89
- semikarbaziddal 89

Ketonok (di 1,2-) minőségi reakciói

- hydroxylammal 97
- káliumhydroxiddal 98
- phenyléndiaminnal (-On) 97
- phenylhydrazinnal 97
- semikarbaziddal 97

Ketonok (di 1,3-) minőségi reakciói

- hydroxylammal 99
- phenylhydrazinnal 98
- rézacetáttal 98
- semikarbaziddal 99

Ketonok (di 1,4) minőségi reakciói

- fenyőforgácsal 100

Ketonsavak (1,2) minőségi reakciói

- dimethylanilinnel 115
- phenolokkal 115
- phenylmerkaptánokkal 115

Ketonsavak (1,3) minőségi reakciói

- hevítésnél 116
- kálilúggal 116
- merkaptánokkal 117
- phenylhydrazinnal 117

Ketonsavak (1,4) minőségi reakciói

- acetylchloriddal 117
- eczetsavanhydriddel 117
- merkaptánokkal 118

Kjeldahl készüléke a nitrogén mennyiségi meghatározásához 38

- Kjeldahl módszere nitrogén mennyiségi meghatározására 36
- Koaguláció 164
- Kolbe módszere a kén mennyiségi meghatározására 48
- Konek módszere a kén mennyiségi meghatározására 50
- módszere a phosphor mennyiségi meghatározására 54
- Kontakt platina a Dennstedt-féle módszerhez 20
- Kopp és Klobukowsky módszere a halogének mennyiségi meghatározására 44
- Könnyen égő anyagok elemi analizise 17
- Krökonsav 135
- Laevulinsav 105
- Laktonok minőségi reakciói
- alkálifémhidroxidokkal 124
- aminokkal (szerves, 124
- ammoniával 124
- hydrazinokkal 124
- mennyiségi meghatározása
- elszappanosítással 229
- Liebermann reakciója 71, 167
- Liebig és Du Menil módszere a kén mennyiségi meghatározására 49
- módszere a halogének mennyiségi meghatározására 42
- módszere a szén és hidrogén mennyiségi meghatározására 6
- Limpricht-féle módszer 246
- Lions és Shinn módszere a selen mennyiségi meghatározására 56
- Mangánacetát 126
- Marie módszere a phosphor mennyiségi meghatározására 55
- Masche-Gavalovsky-féle kémszer 104
- Mercurichlorid 137, 170
- Mercurioxid 149, 151, 154, 169, 170
- Mercuronitrát 163
- Merkaptán 117, 118
- Messinger módszere a kén mennyiségi meghatározására 51
- módszere a phosphor mennyiségi meghatározására 54
- módszere szén mennyiségi meghatározásához 26
- Metalloidok minőségi kimutatása 5
- Methylalkohol 118, 143, 145, 169, 172, 269
- Methylénoxidok minőségi reakciói
- bázisokkal 126
- hidrogénjodidoldattal 125
- phloroglucines sósavval 125
- phosphorpentachloriddal 125
- Methyléterek mennyiségi meghatározása
- jódhidrogénsavval 228
- Zeisel-féle módszerrel 228
- Methylimidek mennyiségi meghatározása
- jódhidrogénsavval 249
- Meyer és Herzig módszerével 249
- Methyljodid 74, 141, 169
- Methylmagneziumjodid 75, 171
- Mérőcsövecske az elemi analizishez 14
- Meyer és Herzig módszere 249
- Meyer V. kémszere 78
- Millon kémszere 167
- Molisch reakciója 167
- Naphtylamin (β) 95
- Naphtylhydrazin (β) 275
- Nátrómész 8
- Nátrium 74, 114, 122, 123
- -amalgam 142, 147
- -amid 82
- -aminós módszer 205
- -carbonát 107
- -hydroszulfid 88, 146
- -hidroxid 106, 111, 118
- -hypochlorit 136
- -nitrit 152
- Nehezen égő anyagok elemi analizise 17
- Nessler kémszer reakciója alkoholokkal 77
- Neumann módszere fémes alkotórészek mennyiségi meghatározására 61
- Nitrilek mennyiségi meghatározása
- elszappanosítással 248
- Nitrilek minőségi reakciói
- ezüstcyaniddal 168
- hydroxylaminnal 168
- savakkal 168
- Nitróbenzhydrazid 276
- Nitrogén minőségi kimutatása 4
- mennyiségi meghatározása
- Dennstedt módszerével 34
- Dumas módszerével 27
- Kjeldahl módszerével 36
- Will-Varentrep módszerével 40
- (gáz) súlya változó nyomás és hőfok mellett 32, 33
- Nitróphenylhydrazin (meta-) 275
- Nitróphenylhydrazin (para-) 276
- Nitróprussidnátrium 90, 132
- Nitrósóvegyületek mennyiségi meghatározása
- phenylhydrazinnal 252
- stannochloriddal 253
- titántrichloriddal 254
- Nitrósóvegyületek minőségi reakciói
- acetylchloriddal 159
- anilinnal 159
- diazómethánnal 160
- diphenylamin szén-savas oldatával 159
- ferroszulfát kénsavas oldatával 159
- hidrogén-szulfiddal 159
- hydroxylaminnal 159
- kénsavval 159
- kaliumjodiddal 159
- phenol kénsavas oldatával 159
- phenylhydrazinnal 160
- phosphorpentachloriddal 159
- sósavval 159
- Nitrószilichlorid 132, 133, 138, 174
- Nitróvegyületek mennyiségi meghatározása stannochloridos módszerrel 254
- titántrichloridos módszerrel 256

- Nitróvegyületek minőségi reakciói
 — alkálifémhidroxidokkal 156
 — brommal és alkálifémhidroxidokkal 156
 — ferrichloriddal 158
 — phenyldiazoniumsulfáttal 158
 — phenylhydrazinnal 156
 — redukáló anyagokkal 155
 — salétromossavval 157
 — titantrichloriddal 155
 — zinkporral és ecetsavval 155
- Nyländer kémszere 104
- Ólomacetát 87, 170
 — nitrát 135
 — peroxid 110
- Orthoamidphenol 85
 — -chinon 134
 — -diamin 85
- Őn mennyiségi meghatározása 65
- Oxálsav 128
- Oxigén minőségi kimutatása 6
- Oxisavak (aliphás (1,2) minőségi reakciói
 — chlorállal 111
 — kénsavval 111
 — ólomperoxiddal 110
 — sósavval 111
 — (aliphás (1,3) minőségi reakciói
 — hevítés alkalmával 111
 — nátriumhidroxiddal 111
 — sósavval 111
 — (aliphás (1,4) minőségi reakciói 111
 — (aromás meta) minőségi reakciói
 — dimethylanilinnel 114
 — hydroxilaminnal 114
 — nátriummal 114
 — (aromás ortho-) minőségi reakciói
 — dimethylanilinnel 113
 — ferrichloriddal 112
 — hydroxylaminnal 114
 — phtalsavanhydriddel 113
 — redukáló anyagokkal 112
 — aromás (para-) minőségi reakciói
 — hydroxilaminnal 114
 — phtalsavanhydriddel 114
 — thionylchloriddal 114
- Ózon 176, 179
- Ozonidok minőségi reakciói
 — indigóval 127
 — káliumjodiddal 127
 — kénsavval 127
 — vízzel 127
- Pechmann és Vanino módszere 231
- Pentózok és hexózok megkülönböztetése
 — furfurol reakcióval 105
 — laevulinsav reakcióval 105
 — salétromsavval 106
- Peroxidok mennyiségi meghatározása
 — Bayer és Villiger módszerével 231
 — Pechmann és Vanino módszerével 230
- Peroxidok és persavak minőségi reakciói
 — bariumphidroxidoldattal 127
 — ferrovegyületekkel 126
- Peroxidok minőségi reakciója indigóval 126
 — káliumjodiddal 126
 — kálilúggal 126
 — mangánacetáttal 126
 — sósavval 126
 — titánsavval 127
 — vanadinsavval 127
- Phenol 104, 115, 118, 120, 136, 142, 145, 159, 161, 169
- Phenolok mennyiségi meghatározása
 — diazotálással 206
 — Hesse-féle módszerrel 206
 — nátriumaminnal 205
 — minőségi reakciói
 — alkálifémhidroxiddal 81
 — benzoylchloriddal 82
 — diazóvegyületekkel 83
 — ecetsavanhydriddel 82
 — ferrichloriddal 82
 — indophenollal 84
 — nátriumaminnal 82
 — phtalsavanhydriddel 83
 — sósavasalkohollal 82
- Phenolok (kétfegyértékű ortho-) minőségi reakciói
 — antimon sókkal 84
 — carbonylchloriddal 85
 — orthoamidphenolokkal 85
 — orthodiaminokkal 85
 — savgyökchloridokkal 85
- Phenolok (kétfegyértékű meta-) minőségi reakciói
 — alkálifémcarbonátokkal 86
 — antimon sókkal 86
 — diazóvegyületekkel 86
 — phtalsavanhydriddel 86
- Phenolok (kétfegyértékűek paraszarmazékok) minőségi reakciói
 — antimon sókkal 86
 — hydroxylaminnal 86
 — oxidáló anyagokkal 86
- Phenolok (háromvegyértékű pyrogallolok) minőségi reakciói
 — jóddal 87
 — ólomacetáttal 87
 — oxigénnel 87
- Phenolok (háromvegyértékű oxiantrachinonok) minőségi reakciói
 — aldehidekkel 87
- Phenolok (háromvegyértékű, phloroglucinok) minőségi reakciói
 — aldehidekkel 87
 — sósavval itatott fenyőforgácsal 87
- Phenyldiazoniumsulfát 168
- Phenyléndiamin (meta-) 92
 — (ortho-) 97
- Phenylhydrazin 88, 97, 98, 101, 102, 117, 156, 160, 161, 273
- Phenylhydrazinos módszer aldehidek és ketonok mennyiségi meghatározására 208
- Phenylisocyanát 73, 131, 151, 161, 163, 278

- Phenylmerkaptán 115
 Phloroglucin 125
 Phosphor mennyiségi meghatározása
 — Brügelmann módszerével 53
 — Konek módszerével 54
 — Marie módszerével 55
 — Messinger módszerével 94
 Phosphor minőségi kimutatása 5
 Phosphormolybdénsav 128
 Phosphorpentachlorid 75, 108, 122, 123, 125, 159, 161, 172
 Phosphorpentoxid 123
 Phosphorsav (meta-) 129, 137, 139
 Phosphorwolframsav 128
 Phtalsavanhydrid 72, 73, 83, 86, 113, 114, 277
 Pikrinsav 128
 Piloty kémszere 93
 Piria és Schiff módszere a halogének mennyiségi meghatározására 43
 Platinachlorid 170
 Pregl-féle higanyselepe 39
 Pyrocatechin 278
 Pyrocatechin szénsavhidrazid 95, 277
 Pyrol 96
 Pyronálkasavchlorid 279
 Pyroszőlősav 95, 132
 Rézacetát 98
 Rézchlorid 179
 Rezorcin 287
 Rezorcinszénsavhidrazid 95, 277
 Rézsulfát 163, 165
 Rhodánammion 135, 136
 Rosalinsulfát 96
 Roncsoló lombik, Kjeldahl-féle nitrogén meghatározáshoz 37
 Russel módszere a kén mennyiségi meghatározására 48
 Salicylaldehyd 154
 Savak mennyiségi meghatározása
 — karbonátos módszerrel 215
 — hidrogénsulfidos módszerrel 216
 — jód-oxigénes módszerrel 218
 — összetett éterekké való alakítással 220
 — nehezen oldódó sókként 221
 — térfogatossá elemzés útján 215
 Savanhydridek (mono-) minőségi reakciói
 — alkohollal 118
 — aminokkal 119
 — ammoniával 119
 — bázisokkal 118
 — hidrazinhydráttal 119
 — hydroxylaminnal 119
 — phenolokkal 118
 — (bi és poly) minőségi reakciói
 — alkoholokkal 120
 — aminokkal 121
 — hidrazinhydráttal 121
 — minőségi reakciói
 — hydroxylaminnal 121
 — phenolokkal 120
 — mennyiségi meghatározása
 — elszappanosítással 227
 Salétromossav 131, 134, 135, 150, 157
 Salétromsav 78, 106, 136, 138, 140, 141, 147, 163, 171
 Schiff-Gattermann-féle azotometer 28
 Schotten-Baumann reakciója 70
 Schmidt-Rübner-féle kémszer 104
 Selen mennyiségi meghatározása
 — Frerix módszerével 55
 — Lions és Shinn módszerével 55
 Semidinek (ortho) minőségi reakciói
 — mercurioxiddal 154
 — nátriumnitráttal 152
 — oxidáló anyagokkal 154
 — salicylaldehyddel 154
 — savakkal (szerves) 153
 — széndisulfiddal 153
 — (para) minőségi reakciói
 — mercurioxiddal 154
 — nátriumnitráttal 152
 — oxidáló anyagokkal 154
 — salicylaldehyddel 154
 — savakkal (szerves) 153
 — széndisulfiddal 152
 Semicarbazid 89, 97, 99, 279
 — chlorhydrát 279
 Siegfried-féle feltáró készülék 37
 Silícium mennyiségi meghatározása 56
 Sósav 75, 111, 113, 123, 126, 128, 145, 159, 160, 161, 165, 169
 Stanek módszere 234
 Stannochlorid 146
 Széndisulfid 129, 137, 139, 141, 152, 153
 Szén és hidrogén mennyiségi meghatározása
 — Carasco-Taylor szerint 24
 — Dennstedt szerint 18
 — Liebig szerint 6
 — Messinger szerint 26
 Szén és hidrogén mennyiségi meghatározása nitrogén jelenlétében 18
 Szén és hidrogén mennyiségi meghatározása nem fémek alkotórészek jelenlétében 18
 Szén-, hidrogén- és kén-tartalmú vegyületek 170
 Szén-, hidrogén-, kén- és oxigéntartalmú vegyületek 172
 Szén-, hidrogén-, nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületek 155
 Szén minőségi kimutatása 4
 Szerves vegyületek elemzése 185
 Szulfosavak minőségi reakciói
 — alkalifémhidroxidokkal 173
 — redukáló anyagokkal 172
 — szerves aminokkal 172
 — ammoniával 1, 2
 — alkoholokkal 172
 — minőségi reakciói phosphor-pentachloriddal 172
 — alkalifém és alkaliföldfémhidroxidokkal 172
 Táblázat gáztérfogatokat 760 mm.-re és 0 °C-ra redukálni 281

- Táblázat szén-, hidrogén- és kén-tartalmú vegyületek minőségi reakcióiról 185
- szén-, hidrogén- és oxigéntartalmú vegyület, elegyek különválasztása benzolos oldatban 189
 - szén-, hidrogén- és oxigéntartalmú vegyületek különválasztása vizes oldatban 194, 195
 - szén-, hidrogén- és oxigéntartalmú vegyületek minőségi reakcióiról 180
 - szén-, hidrogén- és nitrogéntartalmú vegyületek különválasztása 198, 199
 - szén-, hidrogén- és nitrogéntartalmú vegyületek minőségi reakcióiról 183
 - szén-, hidrogén-, nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületek különválasztása 200
 - szén-, hidrogén-, nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületek minőségi reakcióiról 184
 - telítetlen vegyületek minőségi reakcióiról 185
- Tekés cső széndioxid elnyelésére Geissler-Wetzel szerint 11
- Tekés cső széndioxid elnyelésére Gerhardt szerint 11
- Tekés cső széndioxid elnyelésére Liebig szerint 11
- Telítetlen hármass kötésű vegyületek mennyileges meghatározása
- térfogatos elemzés útján ezüstnitráttal 265
 - hármass kötésű vegyületek minőségi reakciói
 - cuprosókkal 179
 - ezüstsókkal 179
 - higanysókkal 179
 - oxidáló anyagokkal 179
 - halogénekkal 179
 - addicziós reakciók 179
 - kettős kötésű vegyületek mennyiségének meghatározása
 - térfogatos elemzés útján brómoldattal 264
 - térfogatos elemzés útján jóddoldattal 264
- Telítetlen kettős kötésű vegyületek minőségi reakciói
- permanganáttal 174
 - halogénekkal 174
 - nitrosylchloriddal 174
- Telítetlen kettős kötésű vegyületek minőségi reakciói ózonnal 176
- Thioalkoholok mennyiségi meghatározása
- térfogatos elemzés útján 263
 - methylmagnesiumjodiddal 263
- Thioalkoholok (merkaptánok) minőségi reakciói
- alkálifémhidroxidokkal 170
 - mercurioxiddal 170
 - ólomacetáttal 170
 - cupriacetáttal 170
 - aurichloriddal 170
 - platinachloriddal 170
 - mercurichloriddal 170
 - joddal 170
 - methylmagnesiumjodiddal 171
 - tömény kénsavval 171
 - kénsavanhydriddel 171
 - salétromsavval 171
- Thioéterek mennyiségi meghatározása 263
- minőségi reakciói
 - alkálifémhidroxidokkal 171
 - mercurichloriddal 171
 - halogének oldatával 171
- Thionylchlorid 108, 114, 123, 132, 139, 140, 141
- Tihosemicarbazid 280
- Titánchlorid 155
- Titánsav 127
- Tollens-féle kémszer 104
- „U” csövek elemi analízishez 10, 12
- Üveggolyócska illanó anyagok elemi analíziséhez 16
- Vanadinsav 127
- Verley Bölsing reakciója alkoholok minőségi meghatározásához 71
- Víz 122, 127, 141, 143, 145, 169
- Wagner-Knop-féle azotometer 211
- Wentzel módszere 224
- Will-Varrentrep készüléke a nitrogén mennyiségi meghatározására 40
- módszere nitrogén mennyiségi meghatározására 40
- Xantoproteinreakció 168
- Xylyléndibromid 138, 140, 141
- Zeisel-féle módszer 228
- Zerewitinoff módszere 201
- Zink 151, 155
- Zinkmethyl 94, 123
- Zulkovsky-Lepéz módszere a halogének mennyiségi meghatározására 45

Helyesbítés.

2. oldalon	42. sorban	anilytischen helyett analytischen.
14. "	25. "	kis illesztett helyett illesztett kis.
16. "	34. "	toladékcsovekben helyett toldalékcsovekben.
19. "	38. "	1 mm. helyett 1 méter.
36. " 1., 8.,	9. "	Kieldahl helyett Kjeldahl.
37. "	1. "	" " "
38. "	1. "	" " "
39. "	1. "	" " "
40. "	1. "	" " "
45. "	19. "	Lepér helyett Lepéz.
48. "	4. "	bariumsulfát helyett baryumchlorid.
54. "	20. "	10·15 helyet 10—15.
70. "	10. "	HC helyett HCl.
74. "	3. "	[C ₁₀ H ₇ . NH . CO ₁ O] ₃ C ₃ H ₅ helyett [C ₁₀ H ₇ . NH . CO . O] ₃ C ₃ H ₅ .
74. "	6. "	HN $\begin{matrix} \swarrow \text{CO}_1\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{CO} . \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ helyett HN $\begin{matrix} \swarrow \text{CO} . \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{CO} . \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$
75. "	17. "	módszerével helyett kémszerével.
76. "	32. "	képzelt helyett képzett.
84. "	8. "	nitrosophenolok helyett nitrosóphenollokkal.
86. "	3. sor	elején 1.
86. "	8. "	elején 1. helyett 2.
86. "	15. "	elején 2. helyett 4.
86. "	22. "	elején 1.
86. "	28. "	1. helyett 3.
87. "	25. sorban	fenyőforgácsra helyett fenyőforgácsal.
87. "	30. "	ugyanis helyett ugyancsak.
87. "	30. "	fluorosokká helyett fluoronokká.
90. "	12. "	thiasemikarbazonok helyett thiosemikarbazonok.
90. "	20. "	C $\begin{matrix} \swarrow \text{NH} . \text{NH}_2 \\ = \text{NH} \\ \searrow \text{N} \end{matrix}$ helyett C $\begin{matrix} \swarrow \text{NH} . \text{NH}_2 \\ = \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$
90. "	20. "	C $\begin{matrix} \swarrow \text{NH} . \text{N} = \text{C} . \text{C}_6\text{H}_{16} \\ = \text{NH} \end{matrix}$ helyett C $\begin{matrix} \swarrow \text{NH} . \text{N} = \text{C} . \text{C}_6\text{H}_{16} \\ = \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$
92. "	18. "	toluyténdiamin helyett toluytléndiamin.
93. "	38. "	Pyloty helyett Piloty.

94. oldalon	2. sorban	Pyloty helyett Piloty.
99. "	13. "	15 g. helyett 1·5 g.
100. "	17. "	NH OH
		NH ₂ . HCl helyett NH ₂ . HCl
101. "	8. "	[H ₂ N . N(CO . CH ₃) . C ₆ H ₅] helyett
		[H ₂ N . N(CO . CH ₃)C ₆ H ₅].
106. "	16. "	ezüstnitrát helyett káliumhydroxid.
106. "	16. "	ezüstsója kristályosan kiválik. helyett kálisója
		keletkezik.
118. "	15. "	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \text{C}_6\text{HCO} \end{matrix} \text{O}$ helyett $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{matrix} \text{O}$.
133. "	14. "	paranitroszármazékokká helyett paranitrosó- származékokká.
142. "	28. "	N ₂₃ helyett N ₂ .
144. "	12. "	CH ₃ C ₆ H ₅ CO . CO . CH ₅ helyett
		CH ₂ C ₆ H ₅ CO . CO . OC ₂ H ₅ .
146. "	3. "	káliumcuprocyanáttal helyett káliumcuprocyanáttal.
148. "	11. "	benzoychloriddal helyett benzoylchloriddal.
163. "	9. "	salétromsavval helyett salétromossavval.
172. "	22. "	CH ₃ OH ₄ helyett CH ₃ OH.
173. "	5. "	C _n H _{2n} + 1SO ₂ OK helyett C _n H _{2n} + 1 . SO ₂ OK.
197. "	28. "	megolvasztással helyett megalvasztással.
203. "	17. "	alkohol helyett alkoholos hydroxyi.
206. "	16. "	oxyazószármazékokkal helyett oxyazoszármazékokká.
213. "	41. "	g. phenylhydrazint helyett cm ³ phenylhydrazinoldatot.
229. "	24. "	134,800 helyett 234,800.
230. "	31. "	10,000 helyett 20,000.
233. "	37. "	22,568 helyett 22,400.
239. "	9. "	$\begin{matrix} \text{C}_6 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{NH}$ helyett $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{NH}$.
241. "	35. "	22,512 helyett 22,400.
244. "	26. "	22,512 helyett 22,400.
246. "	35. "	20,000 helyett 40,000.
247. "	8. "	TiCl ₄ helyett 4TiCl ₄ .
253. "	5. "	22,512 helyett 22,400.
253. "	9. "	2SnCl helyett 2SnCl ₂ .
253. "	11. "	reakcióban helyett reakcióhoz.
254. "	4. "	20,000 helyett 40,000.
256. "	2. "	30,000 helyett 60,000.
259. "	27. "	$p = V_0 \frac{22568}{M_x}$ helyett $p = V_0 \frac{M_x}{22400}$
278. "	8. "	fény helyett fém.